

**Étude expérimentale des centres paramagnétiques
dus à la présence d'oxygène, de soufre et d'azote
dans les monocristaux de chlorure de strontium**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences
mention physique

par

JEAN-MARC DE SIEBENTHAL
de Genève

Thèse N° 1830

Zürich



Juris Druck + Verlag
1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Étude expérimentale des centres paramagnétiques
dus à la présence d'oxygène, de soufre et d'azote
dans les monocristaux de chlorure de strontium**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences
mention physique

par

JEAN-MARC DE SIEBENTHAL
de Genève

Thèse N° 1830

Zürich



Juris Druck + Verlag
1977

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs
H. Bill, professeur extraordinaire et directeur de thèse,
R. Lacroix, professeur ordinaire (Opt de chimie physique),
P. Descouts, professeur assistant (Opt de physique de la
matière condensée) et L. Boatner, chargé de cours (EPF -
Lausanne) autorise l'impression de la présente thèse,
sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont
énoncées.

Genève, le 4 août 1977

Le doyen
Bernard Levrat

Thèse N^o 1830



EN SOUVENIR DE MON PERE

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de physico-chimie du solide à l'Université de Genève.

Mes remerciements vont au professeur H. Bill, directeur de thèse, pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail, pour les nombreuses discussions et critiques constructives qu'il m'a accordées.

Je remercie également le professeur R. Lacroix, qui m'a donné la possibilité de travailler dans ce laboratoire, ainsi que tous les membres du groupe pour leur aide quotidienne.

Ce travail a été soutenu financièrement par le Fonds national de la recherche scientifique.

TABLE DES MATIERES

	page
Introduction	1
Chapitre I	
I.1 Propriétés du SrCl_2	2
I.2 Centres colorés dans SrCl_2	3
Chapitre II	
II.1 Introduction	4
II.2 Cristallisation	4
II.3 Traitement des échantillons	6
II.4 Appareillage	9
Chapitre III Centres de l'oxygène O^-	
III.1 Introduction	10
III.2 Résultats expérimentaux	11
III.3 Discussion	13
III.4 Centres O^- perturbés	17
Chapitre IV Centres O_2^- / Cation alcalin	
IV.1 Introduction	19
IV.2 Résultats expérimentaux	19
IV.3 Modèle	27
IV.4 Tenseur g, Structure hyperfine de ^{17}O	30
IV.5 Le clivage $\Pi_x - \Pi_y$	33
Chapitre V Centres O_2^- spécifiques de SrCl_2/Na	
A Centres O_2^- dynamiques	
V.1 Résultats expérimentaux	35
V.2 Discussion et modèle	36
B Paires de centres O_2^-	
V.3 Résultats expérimentaux	41
V.4 Discussion et modèles	43
Chapitre VI Centres moléculaires O_3^- et S_3^-	
VI.1 Introduction	47
VI.2 Données expérimentales	47
VI.3 Identification et modèle	54

VI.4	Calcul du tenseur g	57
Chapitre VII Centres du soufre et SO_4^-		
VII.1	Généralités	60
VII.2	Centres non identifiés	61
VII.3	Centres SO_4^-	62
Chapitre VIII Centres N_2^-		
VIII.1	Introduction	71
VIII.2	Mesures R.P.E.	71
VIII.3	Discussion	76
Conclusion		77
Annexe Four à tirage		
A.1	Introduction	78
A.2	Description de la méthode	78
A.3	Description de l'appareillage	79
A.4	Utilisation	81
A.5	Exemples de cristaux	81
Photographies		84
Bibliographie		85

INTRODUCTION

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les centres paramagnétiques dus à la présence d'anions étrangers, particulièrement l'oxygène et le soufre, dans les monocristaux de chlorure de strontium.

En effet, un grand nombre de ces types de centres a déjà été observé dans les halogénures alcalins et les fluorures alcalino-terreux. La symétrie élevée octaédrique et tétraédrique des sites anioniques, respectivement cationiques font que les centres montrent des propriétés physiques intéressantes à étudier sur ces systèmes simples. Citons, par exemple, des effets dynamiques et de réorientation, ainsi que l'effet Jahn-Teller pour les états électroniques orbitalement dégénérés.

Dans le cas du chlorure de strontium, qui possède la symétrie des fluorures alcalino-terreux, il n'y a cependant jusqu'à présent que très peu de travaux publiés. La raison de ce fait peut être reliée aux difficultés expérimentales dues aux propriétés du cristal.

Notre but a été atteint pour les centres oxygène, dont à une exception près, les propriétés ont pu être mesurées et expliquées d'une manière satisfaisante. Pour le soufre les résultats ne sont pas aussi complets, un certain nombre de centres observés n'ayant pu être totalement identifié avec certitude.

CHAPITRE I

I.1 PROPRIETES DU SrCl_2

Les cristaux de SrCl_2 possèdent la structure de la fluorine, du groupe de symétrie O_h^5 . Cette structure peut être décrite par un assemblage cubique simple de chlores, un cube sur deux ainsi formé contenant un strontium. Les sites cationiques représentent le groupe ponctuel O_h , les sites anioniques le groupe T_d , à cause de l'absence, dans un cube sur deux, du métal. C'est le seul chlorure alcalino-terreux qui possède cette structure, commune aux fluorures alcalino-terreux, aux températures normales. L.H. Brixner (1) a obtenu par haute pression une phase orthorhombique plus dense que la phase cubique, mais cette transition de phase n'est pas observée aux pressions normales.

U. Croatto et M. Bruno (2) qui ont étudié l'édifice cristallin par RX du SrCl_2 ont remarqué un désordre de ce réseau très important entre 720°C et le point de fusion à 870°C .

M. Shand et collaborateurs (3), par des mesures Raman et de diffraction des rayons X, ont montré l'existence d'une transition diffuse. Le réseau des chlores voit son désordre augmenter à partir de 700°C pour devenir un quasi-liquide dans le réseau des strontiums toujours rigide. Comme conséquence on observe une forte variation de la chaleur spécifique autour de 700° à 720°C due à l'augmentation du désordre du réseau anionique, puis lors de la fusion, une très faible valeur de la chaleur latente de fusion (4 kcal/mole) (A.S. Dworkin et M.A. Bredig (4)).

G.M. Hood et J.A. Morrisson (5) à l'aide de traceurs radioactifs ont mesuré un rapport des coefficients de diffusion $D(\text{Cl})/D(\text{Sr})$ plus grand que 10^6 à 700°C . Le principal

défaut intrinsèque à température ambiante est du type Frenkel anionique, c'est à dire un chlore qui quitte un noeud du réseau pour devenir interstitiel.

1.2 CENTRES COLORES DANS SrCl_2

Les centres colorés obtenus par irradiation du SrCl_2 ont été déjà bien étudiés. Il semble que la création d'un centre stable, soit du type F (un trou piégé dans une lacune de Cl) soit du type V_k (un trou piégé par deux chlores), fréquents dans les halogénures alcalins, ne soit possible qu'en présence d'impuretés dans le SrCl_2 . En effet les cristaux purs ne présentent aucun spectre R.P.E. après quelques heures aux rayons X à température de l'azote liquide. La moindre trace de cations alcalins (Na^+ , K^+) permet de créer par contre des centres V_k , déjà mesurés par H. Bill et collaborateurs (6). L'influence de ce cation a été remarquée par un effet sur la structure superhyperfine du V_k par I. Baltog et collaborateurs (7). Nous avons répété leurs expériences avec des cristaux fortement dopés en Na^+ et K^+ sans pouvoir obtenir de spectres avec une structure perturbée.

Les centres F ont été observé en R.P.E. par H.W. Den Hartog et collaborateurs (8) dans des cristaux refroidis très rapidement. Ils mettent, eux aussi, en évidence, l'effet des impuretés, principalement Na^+ et O^{2-} , pour créer ces centres.

D. Jumeau et S. Lefrant (9) ont observé un centre dO à un atome neutre d'hydrogène, avec en plus une transition à $g = 2,035$ non identifiée, que nous pensons pouvoir attribuer à l'oxygène.

Il semble bien, finalement, que la plupart des centres observés soient perturbés et stabilisés par une impureté du cristal, mais le détail de cette perturbation n'est pas encore clairement compris.

CHAPITRE II

II.1 INTRODUCTION

Les monocristaux de SrCl_2 que nous avons étudiés ont tous été tirés dans notre laboratoire dans un four Bridgman-Stockbarger vertical. Le four à tirage selon la méthode Czochralsky-Kyropoulos, décrit en annexe n'a pas donné de résultats convaincants pour le SrCl_2 .

Dans ce chapitre nous décrirons la préparation des monocristaux, les différentes techniques de diffusion utilisées et enfin les appareils de mesures.

II.2 CRISTALLISATION

Le chlorure de strontium, fortement hygroscopique, se trouve en général dans le commerce sous forme hydratée. Seul Merck propose un SrCl_2 anhydre.

Nous avons utilisé les produits suivants:

1/	$\text{SrCl}_2 - 6 \text{ H}_2\text{O}$	ANALAR	B.O.H.
2/	SrCl_2	SELECTIPUR	MERCK
3/	$\text{SrCl}_2 - 6 \text{ H}_2\text{O}$	HIGH-PURITY	JOHNSON-MATTHEY

Les cristaux de qualité courante sont tirés à partir de la poudre ANALAR. La qualité SELECTIPUR de MERCK cristallise plus difficilement pour une raison inconnue. Ces deux qualités contiennent quelques ppm. de sodium et de potassium. La qualité HIGH-PURITY de JOHNSON-MATTHEY est fournie avec une analyse détaillée de chaque flacon, garantissant en général une concentration en cations monovalents de l'ordre du ppm. ou moins.

Les poudres sont deshydratées sous vide préliminaire (10^{-1} mmHg) en étant légèrement chauffées (120°C), par la suite la température est portée à 300°C , mais avec un vide plus poussé (10^{-5} mmHg). Cela permet d'éviter la formation d'oxy-

de de strontium qui n'a lieu qu'à partir d'une température plus élevée. Les dernières traces d'oxyde sont éliminées en ajoutant lors de la fusion 1 % de PbCl_2 . La fusion et ce dernier traitement ont lieu directement dans un creuset de graphite à l'intérieur du four de tirage. La fonte est maintenue sous vide quelques heures 100°C au dessus du point de fusion du SrCl_2 pour éliminer les traces de plomb.

Le creuset est isolé thermiquement par un pied en alumine, pour diminuer le gradient de température. Une pression de 0,2 atmosphère d'argon sec évite la formation de petites bulles dans le cristal lors du tirage. Un second tirage à une température comprise entre le point de fusion et celui de la transition diffuse augmente considérablement la qualité des monocristaux. La photographie 1 montre un monocristal de SrCl_2 clivé aux extrémités. (page 84)

Par cette méthode, en ajoutant avant la fusion le chlorure correspondant, nous avons tiré des monocristaux contenant jusqu'à 1,5 % de Na^+ ou de K^+ , et jusqu'à 0,5 % de Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{++} et Ba^{++} . La faible différence de rayons ioniques entre le K^+ , le Na^+ et le Sr^{++} explique les fortes concentrations possibles:

Sr^{++}	Li^{++}	Na^{++}	K^+	Rb^+	Cs^+
1,16	0,74	1,02	1,38	1,49	1,70 (Å)

Ces valeurs sont les rayons ioniques "effectifs" tels qu'ils ont été calculés à partir de celui de O^{--} choisi à 1,40 Å, par R.D. Shannon et C.T. Prewitt (10) pour la coordinance 6.

Les cristaux obtenus sont parfaitement clairs et transparents. Ils se clivent facilement selon des plans (111) qu'ils soient purs ou dopés.

L'effet des rayons X sur les cristaux dépend de la concentration des impuretés. Les échantillons fortement dopés deviennent rapidement bleu-noir, ceux non dopés de Merck et

BDH se colorent en bleu-clair après irradiation, même à température ambiante. Seuls les monocristaux tirés à partir de la poudre fournie par Johnson-Matthey restent incolores. Irradiés à 80 K, ils ne présentent même pas le spectre des centres V_k .

Les cristaux sont protégés de l'humidité par de l'huile de parafine dès leur sortie du creuset. Pour les irradiations ils sont scellés sous une feuille de plastique, de manière à éviter les transitions R.P.E. indésirables dues aux centres créés dans la parafine.

L'orientation est obtenue par les plans de clivage: deux plans (111) permettent d'orienter le cristal dans la cavité. Les cristaux nécessitant des plans (100) ou (110) pour des mesures de pression uniaxiale ont été sciés avec un fil de diamant, en prenant comme référence les faces clivées, puis polis sous huile de parafine.

II.3 TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

Pour introduire des anions étrangers dans un réseau cristallin, il y a deux possibilités: soit les faire diffuser dans le cristal déjà formé, soit les ajouter lors de la cristallisation. Cette dernière solution n'a pas donné de bons résultats pour les anions dans $SrCl_2$.

Dans le cas de l'oxygène qui subsiste souvent sous forme de traces, si l'on ne prend pas la précaution d'ajouter du $PbCl_2$, il doit se former lors de la fusion des précipitations de SrO , qui après irradiation, ne donnent pas de centres R.P.E. visibles.

En ajoutant du soufre ou un de ses composés, nous n'avons pu obtenir de bons monocristaux, la masse étant en général vitreuse.

De bien meilleurs résultats sont obtenus par la diffusion.

Celle-ci est facilitée, pour les anions, par le fait que le SrCl_2 montre en dessus de 720°C une transition diffuse déjà décrite. Nous allons énumérer les différentes techniques utilisées, car nous verrons dans les chapitres suivants que les centres mesurés varient d'une méthode à l'autre.

a) DIFFUSION DE L'OXYGENE

L'oxygène pur ne réagit pas avec le chlorure de strontium et ceci jusqu'à la température de fusion du cristal. Mais celui-ci s'hydrolyse facilement avec un dégagement d' HCl . On distinguera deux techniques de diffusion donnant des résultats différents, l'hydrolyse forte et l'hydrolyse faible.

Hydrolyse forte

L'atmosphère réactive est sans cesse renouvelée, soit en aspirant de la vapeur d'eau sur l'échantillon par une trompe à eau, soit en laissant l'enceinte de traitement en communication avec une grande quantité d'eau par rapport au cristal à traiter, de telle sorte que la composition de l'atmosphère soit à peu près constante pendant tout le traitement. Une variante de cette méthode consiste à chauffer le cristal directement dans l'air, seule l'humidité naturelle de l'air réagissant avec le SrCl_2 . Les deux méthodes donnent les mêmes résultats, c'est à dire des centres contenant un, deux ou trois atomes d'oxygène.

Hydrolyse faible

Dans ce cas le cristal réagit avec une faible quantité de vapeur d'eau. Le dégagement d' HCl limite la réaction et les centres obtenus ne contiennent en général qu'un seul oxygène. C'est le traitement avec l'eau enrichie en ^{17}O qui a mis ce phénomène en évidence. En effet, pour obtenir des centres contenant cet isotope de l'oxygène, nous traitons les cristaux en les chauffant par haute-fréquence dans un creuset de platine ou d'or contenu dans une enceinte de pyrex qui

reste froide. Cela évite les échanges d'oxygène entre la paroi et la vapeur d'eau contenant 30 % d' ^{17}O . Vu le prix de cet isotope, nous ne disposons pas d'une quantité suffisante d'eau enrichie pour faire tampon pendant le traitement. Cet obstacle a été tourné en introduisant en plus de la vapeur d'eau contenant l' ^{17}O , de l'oxygène gazeux sec, de composition isotopique naturelle.

Pour vérifier l'effet de l'acide chlorhydrique, des échantillons ont été traités par hydrolyse forte dans une atmosphère en équilibre avec de l' HCl dilué. Les centres R.P.E. obtenus sont bien du type de ceux créés par l'hydrolyse faible.

b) DIFFUSION DU SOUFRE

Les échantillons sont scellés, sous vide, dans une ampoule de quartz avec quelques milligrammes de soufre pur. Ils sont isolés des parois par une nacelle de platine ou d'or. L'enceinte est chauffée à 780°C pendant 24 heures. Les spectres obtenus après irradiation montrent que le soufre a bien diffusé dans le cristal, mais probablement sous forme polyatomique.

Par analogie avec l'hydrolyse, nous avons utilisé aussi de l' H_2S . La diffusion a lieu avec l'acide produit dans le laboratoire, mais celui-ci, malgré nos précautions, contient des traces d'eau. Dans le cas de traitement avec de l' H_2S pur et sec, acheté en cylindre dans le commerce, il n'y a pas de diffusion visible du soufre.

Finalement des essais ont été effectués en remplaçant dans l'ampoule de quartz le soufre par du KSCN qui donne des centres S^- dans les halogénures alcalins (11). Si la température est d'environ 750°C on obtient les mêmes centres qu'avec le soufre, par contre vers 780°C les cristaux deviennent brun avec une couche noire en surface et après irradiation

montrent des centres paramagnétiques dus à des ions N_2^- .

II.4 APPAREILLAGE

La source des rayons X utilisés est un tube Philips à anti-cathode de tungstène avec une fenêtre de béryllium. La tension d'accélération est de 30 à 40 kV.

Les mesures R.P.E. ont été faites sur un spectromètre Varian V.4500, avec détection superhétérodyne, en bande X. La fréquence est mesurée par un oscillateur de transfert avec une précision meilleure que 100 kHz, le champ magnétique statique par la résonance magnétique nucléaire des protons.

L'équipement ENDOR a été construit dans le laboratoire.

Les quelques mesures optiques ont été faites sur un spectromètre Beckman DK-2A.

Les cristaux sont orientés pour les mesures R.P.E. au moyen de deux plans de clivage (111). Les spectres angulaires ont été relevés en orientant les échantillons dans une cavité du type TE 102 de manière à ce qu'un axe [110] du cristal soit perpendiculaire au plan contenant le champ magnétique statique. On observe ainsi sans déplacer l'échantillon les trois axes principaux du cristal, soit [100], [111] et [011]. De plus nous disposons dans ce plan de deux axes [111] différents qui permettent de vérifier l'orientation de l'échantillon.

CHAPITRE III

CENTRES DE L'OXYGENE O^-

III.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous décrivons les centres paramagnétiques dus à la présence d'ions O^- dans le cristal. Ces centres sont obtenus après irradiation aux rayons X des cristaux traités en hydrolyse faible, ou en présence d'HCl dilué. Ce traitement évite la formation d'une grande quantité de lacunes de chlores. Il semble que dans ce cas l'oxygène diffuse dans le cristal sous forme monoatomique O^{2-} . La difficulté vient de la présence d'impuretés dans presque tous les monocristaux de $SrCl_2$ qui interagissent fortement avec les ions oxygène. Nous avons mis en évidence l'existence de deux types de centres:

- a) Un centre O^- , de symétrie C_{3v} , dans les cristaux très purs.
- b) Des centres de symétrie beaucoup plus basse dans les cristaux dopés avec des cations alcalins, que nous attribuons à des centres O^- perturbés.

Ces centres sont créés par irradiation à température ambiante. Si cette irradiation a lieu à 80 K, les seuls centres observables sont les centres V_k . En réchauffant le cristal, vers 130 K, ces derniers se convertissent en centres oxygène.

Les cristaux dopés en cations alcalins deviennent bleutés après irradiation à température ambiante. Les bandes d'absorption optique observées sont les mêmes que celles décrites par I. Baltog (7), mais aucun spectre R.P.E. n'a pu leur être relié.

Après hydrolyse, les spectres optiques ne fournissent

que peu d'informations, les cristaux étant presque opaques. Dans les cristaux faiblement attaqués, on mesure une extinction progressive en se dirigeant du visible vers l'ultraviolet, mais sans mesurer de bandes d'absorption précises.

III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce centre est le seul dû à l'oxygène qui ne semble pas être lié à la présence d'une impureté. Il est visible dans tous les cristaux de SrCl_2 , à moins qu'ils n'aient été fortement dopés en cations alcalins qui associés à l'oxygène forment des centres plus stables. C'est par contre le seul centre important observé dans les cristaux les plus purs, traités par hydrolyse faible.

Ce centre n'est pas stable à température ambiante. Il est observable à 80 K après irradiation à 300 K. Le spectre est de symétrie axiale, avec $S = \frac{1}{2}$. Il est décrit par l'Hamiltonien suivant avec les termes de l'interaction hyperfine dans le cas des noyaux ^{17}O ($I = 5/2$) :

$$H = \beta \{ g_{\parallel} B_z S_z + g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) \} \\ + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y)$$

avec les paramètres suivants, mesurés à 80 K:

$$\begin{array}{ll} g_{\parallel} = 2,0032 \pm 0,0003 & A_{\parallel} = 291,6 \pm 0,5 \text{ MHz} \\ g_{\perp} = 2,0650 \pm 0,0003 & A_{\perp} = 53,5 \pm 1 \text{ MHz} \end{array}$$

Le tenseur g axial est orienté selon un axe [111] du cristal, comme on peut le voir sur le spectre angulaire de la figure(III.1). Le tenseur hyperfin A de l'isotope ^{17}O a les mêmes axes que le tenseur g . La figure(III.2) montre le spectre R.P.E. mesuré avec le champ statique $\vec{B}$ dirigé selon [001], d'un cristal dopé avec de l'eau enrichie à 20 % en ^{17}O . Les deux transitions non marquées sont dues à d'autres centres oxygène.

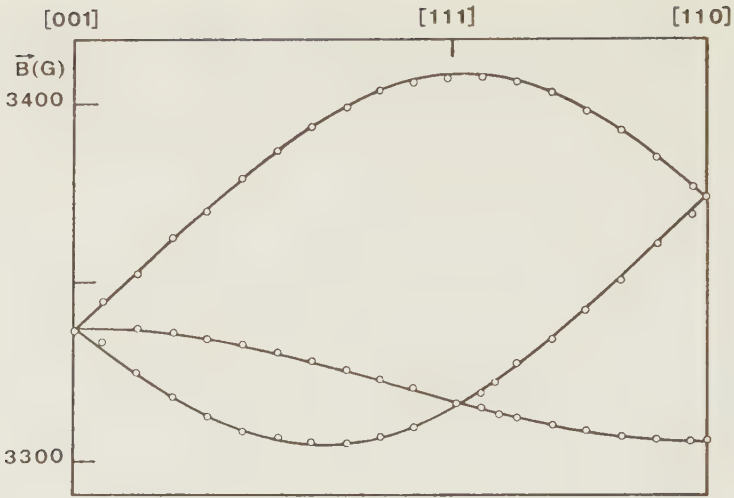


Figure III.1 Spectre angulaire expérimental et théorique de O^- dans $SrCl_2$. $T = 80$ K. Le champ magnétique est contenu dans un plan (110).

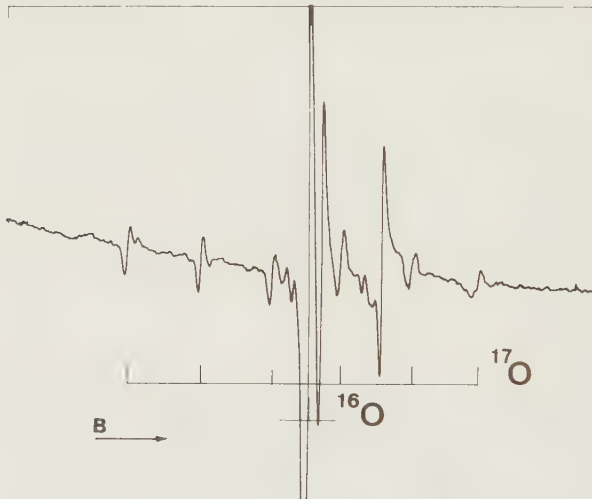


Figure III.2 Spectre de $^{16}O^-$ et $^{17}O^-$. $\vec{B} // [001]$. L'écartement total du spectre $^{17}O^-$ est de 422 G. Les deux raies en haut champ sont dues à des centres O^- et O_2^- perturbés.

Il n'a pas été observé de variations des paramètres ni de modifications de la symétrie du spectre en fonction de la température, ceci entre 220 K et 10 K. Vers les plus basses températures le spectre est totalement saturé.

Aucune structure superhyperfine due aux chlores du voisinage n'est résolue. La largeur des raies est de 5 G en moyenne.

Remarquons que l'espacement des transitions de la structure hyperfine de l' ^{17}O sur le spectre perpendiculaire n'est pas constant, comme l'a déjà observé J.R. Brailsford dans KI. Mais cet écart s'explique parfaitement avec l'Hamiltonien proposé, si l'on pousse les calculs au deuxième ordre. Le terme quadrupolaire est alors négligeable.

III.3 DISCUSSION

A IDENTIFICATION

Le centre O^- a déjà été identifié dans plusieurs matrices de symétrie cubique. La table suivante donne quelques valeurs tirées de la littérature.

Cristal	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	Références
KCl	1,9475	2,2217-2,4524	(14)
KI	1,9733	2,3023	(12), (15)
SrF_2	1,9895	2,1352	(16)
CaF_2	1,9955	2,1047	(16)
$\text{CaF}_2(\text{OF}^{--})$	2,0016	2,0458	(17)
SrCl_2	2,0032	2,0650	ce travail

Table III.1 Valeurs principales des tenseurs g des centres O^- .

La configuration électronique du ion O^- est $2p^5$. En symétrie C_{3v} , symétrie observée expérimentalement, la dégénérescence orbitale de l'ion libre est levée, une orbitale p_z étant séparée des deux autres, p_x et p_y , par une énergie E . L'interaction spin-orbite mélange ces fonctions pour donner comme état fondamental un doublet de Kramers du type:

$$| \Phi, \pm \rangle = C_1 | p_z, \pm \rangle + C_2 | p_x, \mp \rangle - C_2 | p_y, \mp \rangle$$

L.E. Vannotti et collaborateurs (12) ont estimé le tenseur g sur ces états. Il en résulte qu'en cas de symétrie axiale une des valeurs principales doit être proche du g électronique, les deux autres étant égales et plus grandes que 2,0023. Le Δg peut être évalué grossièrement de l'ordre de $2\lambda/E$, λ étant la constante spin-orbite, ce qui donne:

$$E = 6000 \text{ cm}^{-1} \quad (\lambda = 190 \text{ cm}^{-1})$$

Mais cette approximation, de même que les calculs plus précis effectués par S.V. Nistor et Gh. Stoicescu (13), ne font intervenir que les orbitales atomiques de l'oxygène et ne peuvent expliquer le faible Δg positif observé expérimentalement pour le facteur g parallèle.

La structure hyperfine et le rapport d'intensité des spectres $^{16}O^-$ et $^{17}O^-$ en fonction de la concentration initiale de 20 % en ^{17}O dans l'eau de traitement, montre qu'un seul atome d'oxygène est impliqué dans le centre.

B M O D E L E

Le centre O^- a déjà été identifié dans plusieurs matrices de symétrie cubique. On sait que si la symétrie cubique est imposée par l'entourage, un état orbitalement dégénéré n'est pas stable (Théorème de Jahn-Teller). Mais cette symétrie peut déjà être détruite par la présence d'impuretés. Cela semble être le cas du spectre orthorhombique de O^- dans KCl

et KBr observé par J.R. Brailsford (14), bien que l'origine de la très basse symétrie ne soit pas encore clairement expliquée. Dans le centre que nous avons étudié, la présence d'une impureté perturbant la symétrie peut être écartée: le centre n'est visible que dans les cristaux les plus purs.

Dans un réseau ne contenant pas d'atomes étrangers, on peut imaginer un ion oxygène dans les situations suivantes:

- a/ L'atome d'oxygène remplace un atome de chlore.
- b/ L'atome d'oxygène, normalement O^{--} , remplace deux chlores.
- c/ L'atome d'oxygène se place interstitiellement dans le réseau.

Nous allons traiter ces trois possibilités et montrer que la plus convenable est la première.

En position interstitielle, l'oxygène serait logé au milieu d'un cube de chlores, c'est à dire sur un site cationique virtuel. La constante de Madelung en ce point du réseau indique que cette position est défavorable pour la stabilisation d'un anion:

Constante de Madelung A pour $SrCl_2$

A = -7,56	Site cationique
A = +4,07	Site anionique
A = -0,57	Site interstitiel

Il faut remarquer que si le site interstitiel était assez stable pour être observé par R.P.E., il devrait être possible de voir également des centres V_k (Cl_2^-) de symétrie trigonale, ce qui n'a pas encore été le cas. L'hypothèse d'un centre O^- interstitiel, si elle ne peut être totalement écartée, nous semble peu probable.

Le modèle b/ est analogue au centre OF^{--} observé par H. Bill (17) dans CaF_2 . L'axe de symétrie de ce centre est donné par la direction [001] de la double lacune des fluors, ce qui ne correspond pas aux mesures expérimentales dans $SrCl_2$.

Dans le modèle a/ l'atome d'oxygène est en symétrie T_d entouré d'un tétraèdre de strontiums et d'un octaèdre de chlores. La symétrie est la même que celle de O^- dans CaF_2 et SrF_2 (16). Dans ces exemples le triplet orbital est couplé avec des modes de vibrations E et l'on observe un effet Jahn-Teller statique, mais avec une relaxation importante entre les différentes orientations. Des mesures de pression montrent que le centre est paraélastique. Dans $SrCl_2$, s'il y a couplage la symétrie du spectre indique qu'il s'agit de modes T_2 . Par contre, il n'y a pas de réorientation, en effet la pression uniaxiale n'a pas d'effet sur le spectre.

Il est possible d'aborder le problème différemment. Dans CaF_2 et SrF_2 , l'oxygène remplit à peu près l'espace laissé par le fluor. Dans le $SrCl_2$, le trou laissé par le chlore, dont le rayon ionique est de $1,8 \text{ \AA}$, est plus grand que l'espace occupé habituellement par l'ion O^- , qui a un rayon ionique de $1,1 \text{ \AA}$. L'oxygène n'est pas stable électrostatiquement au centre du tétraèdre des strontiums. Il se déplace sur un axe [111] du cristal, jusqu'à ce que les forces de corrélation électroniques quantiques avec les voisins deviennent importantes. La symétrie locale est alors C_{3v} et la dégénérescence de l'état fondamental est levée.

Ce comportement est à rapprocher de celui du centre O^- dans KI (15). La symétrie de l'entourage octaédrique des potassiums contenant la parité, un effet Jahn-Teller du premier ordre ne permet pas d'expliquer la déformation statique T_{1u} observée pour l'ion O^- qui est hors-centre. Comme dans $SrCl_2$, l'espace laissé par l'iode est trop grand pour O^- .

La différence entre les deux centres, dans KI et $SrCl_2$, peut s'expliquer en partie par la différence entre les deux cages. Une cage octaédrique forme un potentiel électrostatique plus sphérique qu'un entourage tétraédrique ce qui fait que les puits de potentiel sont plus profonds dans le second

cas. Cette stabilisation est augmentée par le fait que les strontiums sont doublement chargés. Le même raisonnement peut être tenu sur les constantes de Madelung A, qui expriment la variation du potentiel électrostatique. La valeur de $A = + 1,74$ pour KI est à comparer avec celles de SrCl_2 $A = - 7,56$ et $A = 4,07$. Cette différence explique pourquoi le centre O^- est paraélastique dans KI, mais reste figé dans le SrCl_2 , où le puit de potentiel est trop profond.

III.4 CENTRES O^- PERTURBES

Lorsque la concentration des cations alcalins dépasse quelques ppm., les cristaux traités par hydrolyse faible présentent en plus du O^- déjà décrit, un spectre en partie non-résolu que nous attribuons à des ions O^- perturbés par un métal alcalin (Li, Na et K). Pour des concentrations en alcalins supérieures (0,5 %), ces nouveaux centres remplacent le O^- normal qui lui, a disparu.

L'intensité de ces centres est toujours faible. Ils sont stables à température ambiante plusieurs jours après l'irradiation. Contrairement aux centres O_2^- décrits plus loin, nous n'avons pu voir de différence sur les spectres en fonction du cation monovalent.

La symétrie de ces centres est très basse. Le tenseur g et la direction de ses axes principaux n'ont pu être déterminés avec précision. Selon certaines orientations du tenseur g, le spectre R.P.E. n'est pas résolu. D'autre part la largeur moyenne des transitions est de 10 G, soit le double de celle des O^- non perturbés.

Le tenseur g ($S = \frac{1}{2}$) est presque axial, avec une des valeurs principales proche de 2, les deux autres étant plus grandes. L'axe du tenseur n'est plus orienté selon une direction [111] du cristal, mais fait un angle d'environ 10° avec

elle.

A partir des transitions observées, nous avons estimé les paramètres suivants:

$$g_{\parallel} = 2,002 \pm 0,001 \quad g_{\perp} = 2,046 \pm 0,002$$

La structure hyperfine de $1,^{17}\text{O}$ a pu être observée pour $g = 2,003$ et $\vec{B} // [111]$. Elle est de 280 MHz, ce qui est comparable à la valeur mesurée pour O^- .

Nous ne pouvons donner de modèle pour ce centre. La structure hyperfine et le tenseur g montrent que le centre ne contient qu'un oxygène, la symétrie de l'entourage étant perturbée par le cation monovalent. La faible résolution d'une partie du spectre et la largeur des raies peut venir de deux causes. Premièrement l'interaction avec un ou plusieurs chlorures peut être assez importante, deuxièmement le spectre observé peut être la superposition de centres légèrement différents.

Notons finalement que nous pensons pouvoir attribuer à ces centres O^- perturbés, la transition R.P.E. observée par D. Jumeau (9), non-identifiée par eux. Pour $\vec{B} // [001]$, seule une transition pour ce centre est visible avec $g = 2,035$.

CHAPITRE IV

CENTRES O_2^- / CATION ALCALIN

IV.1 INTRODUCTION

Nous savons qu'en général les cristaux de $SrCl_2$ contiennent de 5 à 10 ppm. de sodium ou de potassium. Après hydrolyse forte et irradiation, ces cristaux présentent un spectre R.P.E. intense et stable à température ambiante. L'intensité relative des transitions variant d'un cristal à l'autre, cristaux ayant subi le même traitement, nous a suggéré l'idée que les impuretés étaient à l'origine de ces centres.

Pour mettre en évidence l'effet des cations alcalins nous avons dopé systématiquement une série de cristaux avec des métaux alcalins, ainsi qu'avec du Ca et du Ba. Nous avons de cette manière pu séparer et mesurer une série de centres O_2^- stabilisés par un cation monovalent.

Parallèlement à notre travail, H.N.Ng et L.G. Harrison (18) ont reporté un centre O_2^- dans $SrCl_2$ avec un tenseur proche de celui des centres que nous avons mesurés, mais sans mettre en évidence la symétrie locale, ni l'effet du cation alcalin.

IV.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le spectre R.P.E. est décrit par un tenseur g orthorhombique ($S = \frac{1}{2}$). La figure(IV.1) montre un spectre typique du centre O_2^- d'un échantillon dopé en potassium. Le champ magnétique est dirigé selon un axe $[110]$ du cristal. On remarque en haut champ les deux transitions correspondant à g_x et g_y . En bas champ, la présence de deux transitions indique que le tenseur g n'est pas orienté exactement selon les axes du cristal. Deux de ses axes forment un angle α avec les axes respec-

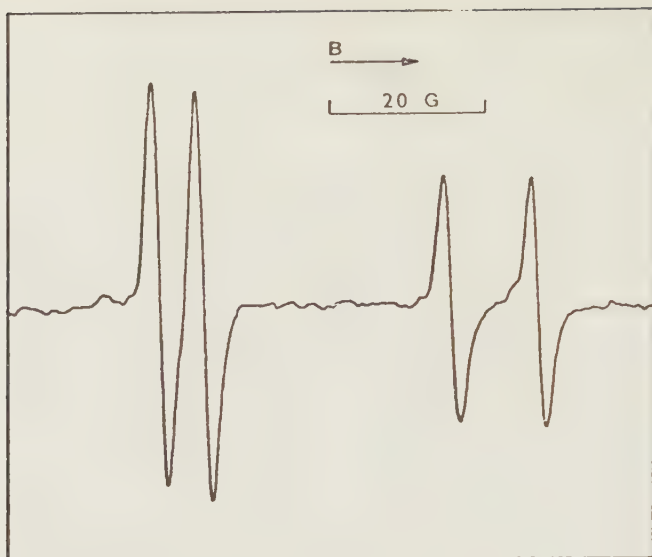


Figure IV.1 Spectre de O_2^- dans $SrCl_2/K$. $\vec{B} // [110]$

tivement $[100]$ et $[011]$ du cristal. Cette rotation est particulièrement visible sur le spectre angulaire des figures(IV.2) et (IV.3).

Cet angle α est le principal paramètre qui varie d'un cation alcalin à l'autre, alors que le tenseur g reste à peu près constant, comme on peut le voir dans la table(IV.1) qui résume les résultats expérimentaux du centre O_2^- obtenus avec les différents cations alcalins.

Chaque centre ne fait intervenir qu'un seul cation alcalin. Des échantillons ont été dopés simultanément avec des ions K^+ et Cs^+ . L'angle α , très différent pour les deux centres, fait que selon l'axe $[110]$, ils donnent des transitions nettement séparées. Le spectre obtenu est montré à la figure (IV.4). Il n'apparaît pas de nouveau type de centre avec un troisième angle, ce qui aurait dû être le cas si le centre

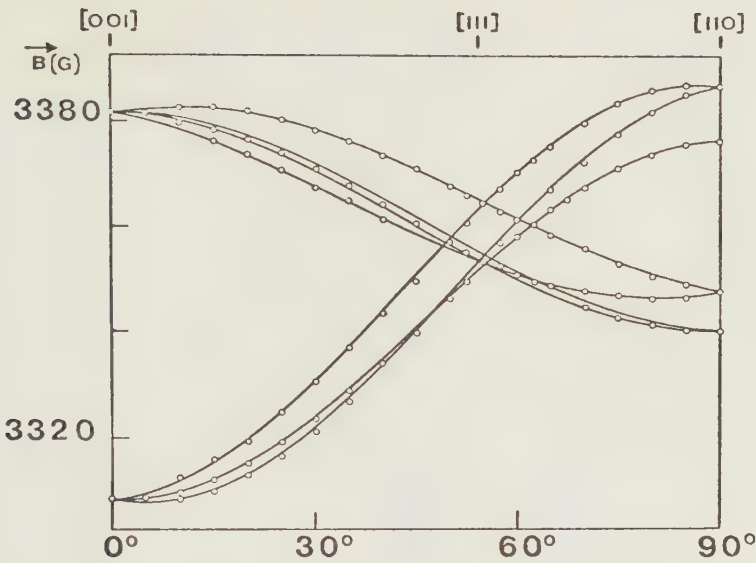


Figure IV.2 Spectre angulaire de O_2^- dans $SrCl_2/Na$

Cation	g_x	g_y	g_z	α [$^\circ$]
Li^+	2.0020	2.0085	2.0527	3.8
Na^+	2.0019	2.0085	2.0525	3.8
K^+	2.0018	2.0090	2.0521	2.8
Rb^+	2.0025	2.0091	2.0536	6
Cs^+	2.0023	2.0084	2.0546	12
	± 0.0003			$\pm 0.5^\circ$

Table IV.1 Valeurs principales des tenseurs g et angle α des différents centres O_2^- / alcalin dans $SrCl_2$.

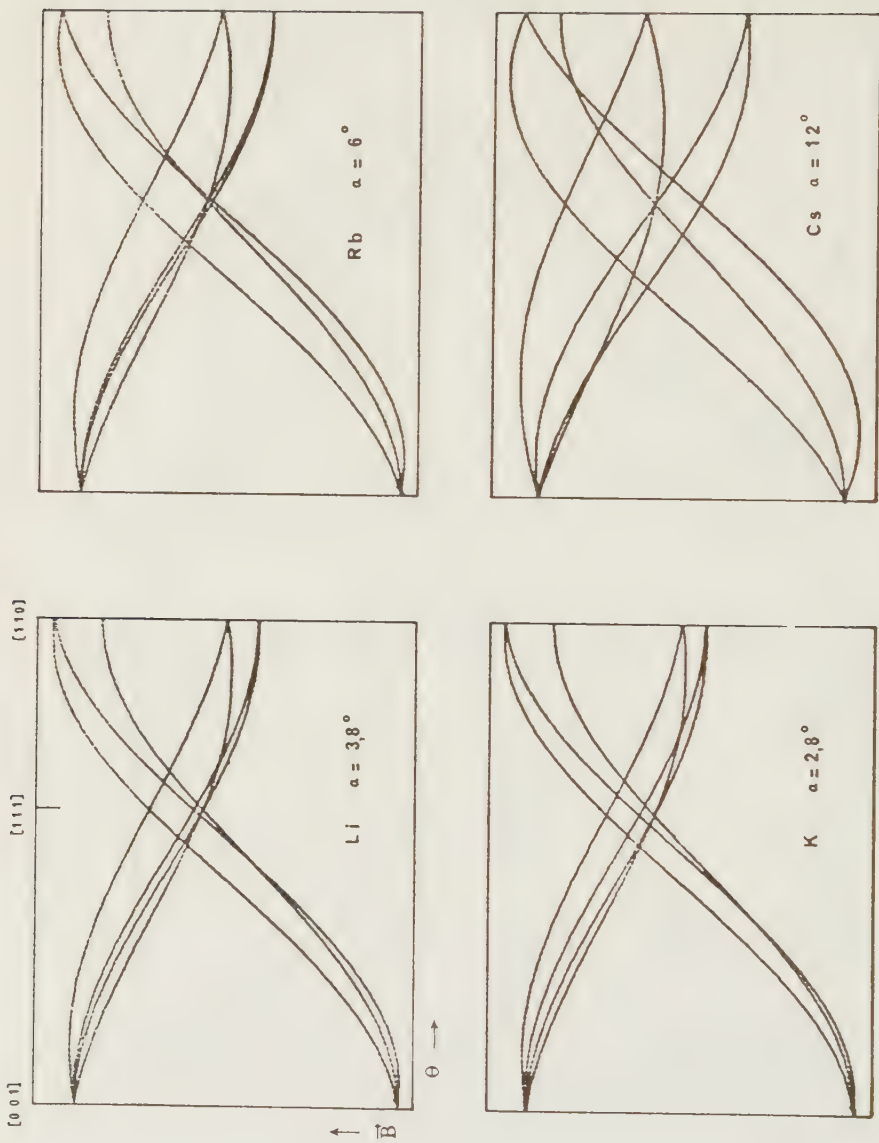


Figure IV.3 Dépendance angulaire des centres O_2^- / Li, K, Rb, Cs reconstitués sur table traçante.

avait fait intervenir deux ou plusieurs cations.

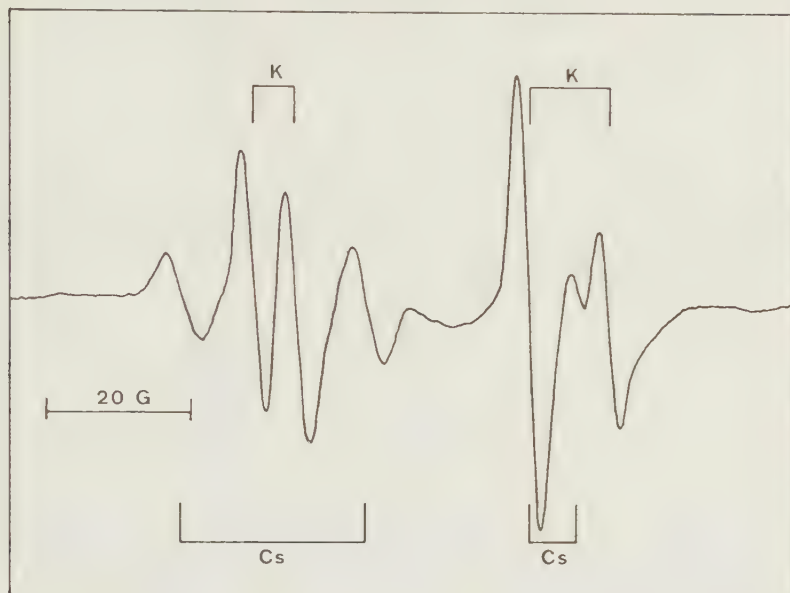


Figure IV.4 Spectre des centres O_2^- dans un cristal dopé en K^+ et Cs^+ . $\vec{B} // [110]$.

Ce centre ne se crée que très difficilement lors d'une hydrolyse faible. Le traitement utilisé pour introduire l' ^{17}O étant de ce type, tous les centres obtenus étaient des O_2^- perturbés déjà décrits. L'introduction d'oxygène gazeux dans l'enceinte contenant la vapeur d'eau enrichie en ^{17}O permet la formation du centre.

La concentration initiale de la vapeur d'eau en ^{17}O est de 33 %. Pour un centre avec deux oxygènes nous devons avoir les rapports suivants:

Centre	Probabilité	Nombre de transitions	Intensité pour une transition
$^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$	4/9	1	100
$^{16}\text{O}-^{17}\text{O}$	4/9	6	17
$^{17}\text{O}-^{17}\text{O}$	1/9	11	2,2

L'intensité des transitions observées suit assez bien ces prédictions, avec un rapport expérimental de $15 \pm 3 \%$ pour les raies centrales de $^{17}\text{O}-^{16}\text{O}$.

Le spectre de $^{17}\text{O}-^{17}\text{O}$ est même visible dans la figure(IV.5) (transitions marquées d'une croix) avec des intensités environ 7 à 8 fois plus faibles que celles de $^{16}\text{O}-^{17}\text{O}$.

Pour le calcul de l'intensité relative des spectres avec et sans ^{17}O , nous avons utilisé la concentration initiale de l'isotope ^{17}O dans l'eau. L'oxygène gazeux, O_2 , ne réagit pas directement avec le cristal. Son rôle est de se combiner avec l'acide chlorhydrique produit par l'hydrolyse pour en diminuer la concentration par la réaction:



La quantité d'eau produite est trop faible pour modifier le rapport isotopique de la vapeur d'eau.

Le tableau(IV.2) donne les constantes de structure hyperfine observées pour les différents centres. Comme pour le tenseur g on remarque la variation est très faible d'ion alcalin à l'autre, dans la précision des mesures.

Les centres O_2^- associés à un cation alcalin sont très stables. Leur spectre R.P.E. peut être mesuré de la température ambiante jusqu'à 10 K, température à laquelle ils sont saturés (puissance 0,2 mW), ceci sans variation sensible ni de la symétrie ni des paramètres des tenseurs g et A.

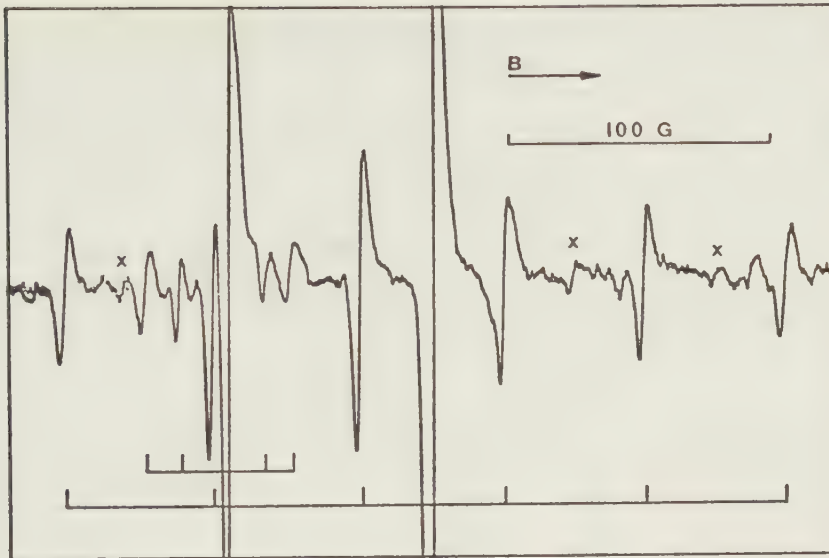


Figure IV.5 Spectre R.P.E. de O_2^- dans $SrCl_2/Rb^+$.
Les spectres dus à $^{16}O-^{17}O$ sont marqués par les lignes
sous le spectre. Les transitions indiquées par une croix
sont dues à $^{17}O_2^-$. $\vec{B} // [001]$.

Cation	Valeurs en MHz						
	A_x		A_y		A_z		
	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.	
Li^+	220.8 ± 2	217.6	11 ± 10	-32	21 ± 5	-24.	a)
Na^+	219.2	"	14	"	17	"	
K^+	219.2	"	14	"	8	"	
Rb^+	219.2	"	21	"	22	"	
Cs^+	220.0 ± 4		33	"	20	"	
KCl/O_2^-	189.3	188.7	0 ± 10	-4.3	55.1 ± 0.2	54.8	b)

Table IV. 2 Constantes hyperfines expérimentales et
théoriques de ^{17}O pour le centre O_2^- dans $SrCl_2$.

a) ce travail b) Référence (20)

Des mesures ENDOR sur le centre O_2^-/Na^+ ont donné les résultats suivants.

L'interaction hyperfine des chlores avec le centre oxygène est très faible. Les transitions ENDOR dues au chlore ont lieu à la fréquence libre des noyaux ^{35}Cl et ^{37}Cl . Dans le cas de la transition R.P.E. intense du spectre avec $\vec{B} // [111]$, nous avons observé une structure hyperfine ENDOR de 100 kHz environ (figure IV.6). Pour cette orientation, 4 chlores de la première couche sont équivalents.

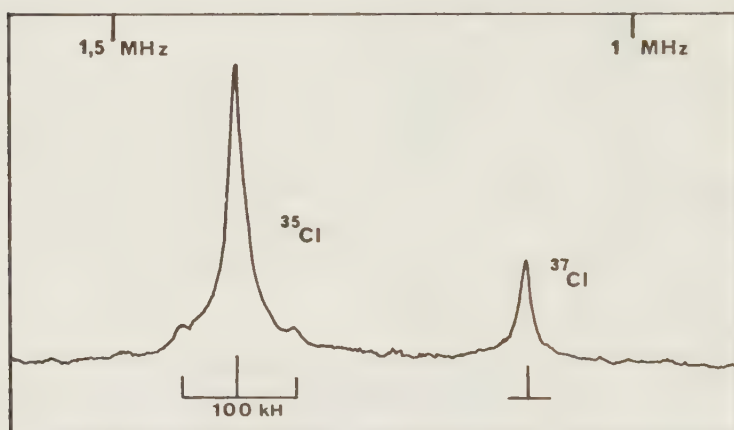


Figure IV.6 Spectre ENDOR du chlore, $\vec{B} // [111]$, observé pour la transition avec $g = 2,023$

L'isotope ^{87}Sr (abondance 7 %) a été aussi observé, sans structure hyperfine, comme le montre la figure (IV.7).

L'atome de sodium impliqué dans le centre montre une constante hyperfine variant suivant les orientations de 110kHz à 220 kHz. La structure quadripolaire du noyau Na n'est pas résolue.

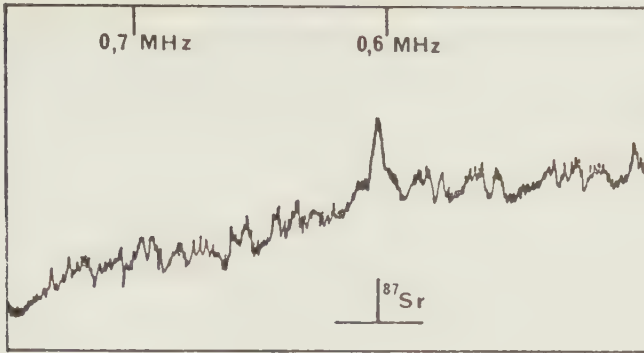


Figure IV.7 Spectre ENDOR du strontium. $\vec{B} // [111]$. $g=2.023$.

IV.3 MODELE

Le modèle que nous proposons pour décrire les spectres R.P.E. est représenté dans la figure(IV.8). Il consiste en un ion moléculaire O_2^- qui prend la place de deux chlores vancants. Le cation alcalin monovalent remplace un strontium et détermine avec l'axe de l'ion O_2^- le plan de symétrie contenant l'angle α . La symétrie locale est C_s et la charge électronique totale du cluster est nulle.

Ce modèle est justifié par les points suivants. L'axe de la molécule-ion O_2^- est fixé dans une direction proche de celle donnée par un axe $[001]$ du cristal. Des mesures de pression uniaxiale et de saturation ont montré que le centre ne se réoriente pas.

Une double lacune de chlores explique bien cette direction privilégiée. Au contraire, pour une lacune unique de chlore, les directions générales, données par les strontiums sont du type $[111]$.

La symétrie du spectre indique que le cation monovalent est dans un plan (110) . L'hypothèse d'un cation alcalin inter-

stitiel est écartée, la charge totale du modèle n'étant pas nulle. Finalement le modèle proposé est le seul, relativement simple, qui explique la variation de l'angle α en fonction du cation perturbateur.

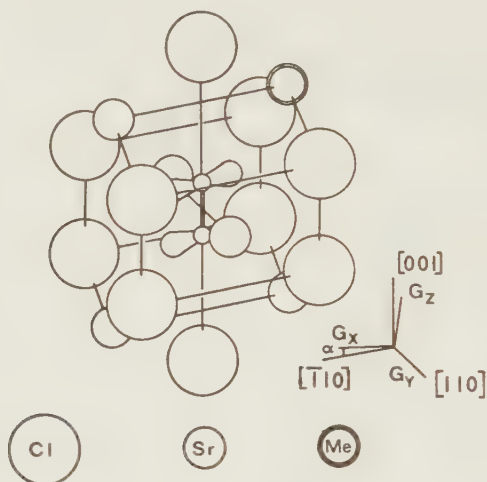


Figure IV.8 Modèle du centre O_2^- / Me^+ . Me signifie un cation alcalin. Seuls les anions et les cations de la première et de la seconde couche ont été dessinés. Le système d'axe oriente le tenseur g par rapport au cristal.

L' ANGLE α

L'angle α défini dans la figure(IV.8) varie avec l'impureté monovalente mise en jeu dans le centre O_2^- . Dans la figure (IV.9) nous avons rapporté cet angle en fonction de la différence des rayons ioniques du Sr^{++} substitué et des cations alcalins. Cela met bien en évidence l'effet de déformation géométrique de l'alcalin sur l'orientation de l'axe de l'ion moléculaire O_2^- .

Le cas des cations Li^+ et Na^+ est particulier. Ces deux

cations sont plus petits que les Sr^{++} . Ils ne peuvent dilater le réseau. Au contraire, celui-ci semble se contracter jusqu' à une limite indépendante du cation monovalent, ce qui fait que l'angle observé est identique pour ces deux cations. Pour les autres, plus gros que le strontium, il y a probablement dilatation locale du réseau, l'angle α étant le reflet de la direction locale de l'axe $[001]$. Cet angle serait alors de signe contraire à celui observé pour le Li^+ et le Na^+ et proportionnel à la déformation, c'est à dire à l'augmentation du rayon ionique de l'impureté.

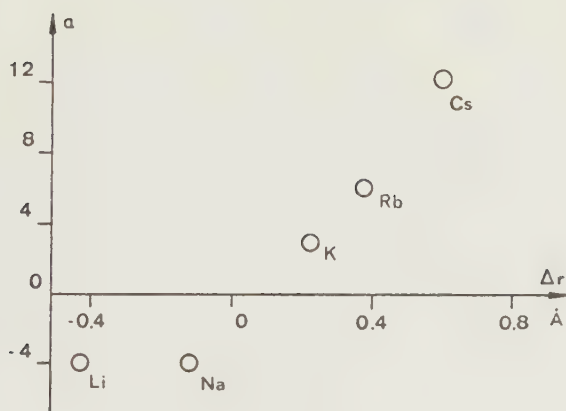


Figure IV.9 Dépendance de l'angle α en fonction de la différence des rayons ioniques entre les cations alcalins et le strontium.

IV.4 TENSEUR g

STRUCTURE HYPERFINE DE ^{17}O

L'ion moléculaire O_2^- a la configuration électronique suivante:

$$\dots (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^3$$

L'état fondamental est un $^2\Pi_g$. W. Känzig et M.H. Cohen (19) et H.R. Zeller et W. Känzig (20) ont calculé les valeurs du tenseur g pour les ions O_2^- dans les halogénures alcalins. Leur modèle est basé sur une symétrie D_{2h} et fait intervenir les niveaux excités suivants:

$$\begin{array}{lcl}
 & \text{-----} & {}^2\Sigma_g^+ \quad (A_g) \\
 E \left\{ & & \\
 & \text{-----} & {}^2\Pi_g^y \quad (B_{2g}) \\
 \Delta \left\{ & \text{-----} & {}^2\Pi_g^x \quad (B_{3g})
 \end{array}$$

La symétrie ponctuelle de notre centre est C_s . Mais nous allons voir que l'on peut utiliser un modèle, de symétrie D_{2h} , formé de l'ion O_2^- et de ses deux plus proches strontiums, disposés selon l'axe [110] dans la figure(IV.8). L'axe principal de ce cluster est légèrement dévié par l'ion alcalin perturbateur. Pour plusieurs raisons nous pensons que ces deux strontiums voisins sont les principaux responsables de la perturbation agissant sur les niveaux électroniques de l'ion O_2^- . D'une part les mesures ENDOR ont montré que les chlores de la première couche et les cations monovalents, dans ce cas le sodium, ne montraient qu'une très faible interaction hyperfine. D'autre part les valeurs du tenseur g observées ne varient presque pas d'un cation à l'autre.

Nous avons effectué des calculs JCND0/III sur un cluster formé du O_2^- entouré de 6 cations bivalents. Malheureusement

les paramètres du strontium n'étant pas disponibles nous avons utilisé ceux du magnésium, ce qui fait que la validité absolue des résultats est contestable. Mais nous pouvons en tirer les conclusions suivantes. La contribution des deux cations placés selon l'axe [110] est dix fois plus forte que celle des quatre autres cations dans le plan perpendiculaire. Ce sont bien ces cations qui sont les plus influents sur la séparation des orbitales $\pi_x - \pi_y$, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

Finalement les résultats expérimentaux sur la structure hyperfine des centres $^{17}\text{O} - ^{16}\text{O}$ donnent quelque appui au modèle simplifié. Les tenseurs g et A sont orientés dans la même direction, donc la liaison oxygène-oxygène n'est pas courbée. Une telle courbure de la liaison aurait eu lieu, due au mélange de l'état fondamental avec, par exemple, l'état $^2\Sigma_u$, si la partie de symétrie C_s du champ des ligandes avait été suffisamment importante.

Les équations qui relient les valeurs propres du tenseur g aux paramètres électroniques du système ont été données par H.R. Zeller et W. Känzig (20) et sont les suivantes:

$$g_x = g_e \cos 2\alpha + \ell_x \lambda (\sin 2\alpha + \cos 2\alpha - 1) / E$$

$$g_y = g_e \cos 2\alpha + \ell_y \lambda (\cos 2\alpha - \sin 2\alpha + 1) / E$$

$$g_z = g_e + 2 \ell_z \sin 2\alpha$$

Avec $\alpha = \frac{1}{2} \arctg \lambda / \Delta$

Δ et E les paramètres du champ des ligandes (D_{2h})

λ la constante de spin orbite

g_e la facteur spectroscopique de l'électron libre

La constante de couplage spin-orbite pour la symétrie donnée est anisotrope. Mais en raison du manque de données et

de manière à réduire le nombre des paramètres, nous avons utilisé un tenseur spin-orbite isotrope, avec $\lambda = 180 \text{ cm}^{-1}$, valeur estimée par H.R. Zeller (20).

Les valeurs de ℓ_x , ℓ_y et ℓ_z , éléments de matrice de ζ sur les états impliqués, ont été tirées des résultats JCND0, soit:

$$\ell_x = 0,9 \qquad \ell_y = 0,9 \qquad \ell_z = 0,99$$

A partir des résultats expérimentaux déjà donnés nous avons estimé les paramètres Δ et E pour les O_2^- associés aux différents cations. (Table IV. 3)

Cation	λ/Δ	$\lambda\ell_y/E$	$\Delta \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (eV)}$
Li^+	0.0255	0.0036	7070	6.1
Na^+	0.0254	0.0036	7100	6.1
K^+	0.0252	0.0039	7150	5.7
Rb^+	0.0259	0.0040	6940	5.6
Cs^+	0.0264	0.0036	6810	6.1

Table IV.3 Résumé des clivages des niveaux $^2\Pi_x$, $^2\Pi_y$ et $^2\Sigma_g$ des centres O_2^- / Me^+ .

Il faut remarquer le fort clivage Δ , que nous attribuons à l'influence très prononcée des deux strontiums, premiers voisins. On observe une variation systématique de ce clivage en fonction de l'angle α . Elle s'explique qualitativement par la diminution du recouvrement principal de l'orbitale moléculaire π_y de O_2^- avec les orbitales d_{yz} des strontiums lorsque l'angle α augmente.

L'énergie E , c'est à dire la séparation $^2\Pi_g - ^2\Sigma_g$ est du même ordre de grandeur que celle donnée par H.R. Zeller (20).

Nous avons appliqué les calculs de structure hyperfine donnés par ces mêmes auteurs, en utilisant les valeurs expérimentales $\langle r^{-3} \rangle$ déterminées par eux. Les résultats sont compilés avec nos valeurs expérimentales. (Table IV.2)

Si la composante A_x montre un bon accord avec l'expérience, ce n'est plus le cas pour A_y et A_z . L'expression théorique pour ces deux paramètres, spécialement A_y , est essentiellement une différence entre deux termes presque égaux si $\lambda/\Delta \ll 1$ et l'approximation n'est plus valable.

IV.5 LE CLIVAGE $n_x - n_y$

Vu la quantité de résultats expérimentaux disponibles sur les centres O_2^- , dont nous donnons un aperçu dans la table (IV.4), il semble intéressant d'essayer de relier entre elles les différentes valeurs de λ/Δ , pour des systèmes ayant des géométries à peu près semblables.

Matrice	g_z	λ/Δ	Références
$SrCl_2/Na^+$	2,0525	0,0254	ce travail
CaF_2/Na^+	2,1128	0,058	(21)
Argon/ Na^+	2,1106	0,054	(22)
NaI	2,1859	0,095	(20)
NaBr	2,3733	0,193	(20)
NaCl	2,4529	0,249	(20)
NaF	2,965	1,03	(23)

Table IV.4 Centres O_2^- associés au sodium

On sait que les modèles purement géométriques ne peuvent

expliquer les variations du clivage Δ . Un meilleur accord peut être obtenu en calculant les énergies des orbitales du ion O_2^- et de ses proches voisins.

Dans les calculs JCND0/III que nous avons effectués sur un cluster formé du O_2^- avec deux ou six cations voisins, la valeur du clivage Δ obtenue ne peut être rattachée directement aux valeurs expérimentales, cette différence d'énergie étant plus faible que les approximations inhérentes à la méthode de calcul. Cependant nous avons constaté deux faits intéressants. Pour le même modèle, si l'on rapproche les deux cations principaux, situés dans le plan perpendiculaire à l'axe de l'ion O_2^- , la valeur du clivage calculée passe de 2500 cm^{-1} à 150 cm^{-1} pour une variation de 20 % de la distance cation-cation. D'autre part, si pour les mêmes positions des cations on introduit dans le calcul les orbitales d du métal, l'ordre des niveaux π_x et π_y est inversé. Une telle inversion a été observée par D.M. Lindsay (22) pour la molécule $Cs^+O_2^-$ dans la série de mesures qu'il a effectué sur les superoxydes trappés dans des matrices de gaz rares.

La faible valeur de Δ pour O_2^- dans NaI tranche nettement avec celles observées dans les autres halogénures alcalins. Cette variation pourrait s'expliquer par le fort rapport des rayons ioniques du iode et du sodium. Les deux métaux situés perpendiculairement à l'axe du l'ion O_2^- sont libres de se rapprocher et de former un cluster, $Na^+-O_2^--Na^+$. On voit que le clivage obtenu est d'environ la moitié celui observé par D.M. Lindsay (22) pour $Na^+-O_2^-$.

CHAPITRE V

CENTRES O_2^- SPECIFIQUES DE $SrCl_2/Na$

Les monocristaux de $SrCl_2$ dopés en sodium présentent après hydrolyse forte deux spectres R.P.E. spécifiques, en plus des centres O_2^-/Na^+ et O_3^- décrits ailleurs. Le premier de ces spectres est semblable à celui observé pour O_2^-/Na^+ , mais la symétrie est plus élevée, ce que nous attribuons à un effet dynamique. Le second spectre est dû à l'interaction de paires, entre des centres O_2^- .

A CENTRES O_2^- DYNAMIQUES

V.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans tous les cristaux de $SrCl_2$ contenant du sodium on aperçoit un spectre superposé à celui de O_2^-/Na^+ . A température de l'azote liquide ce centre se distingue de l'autre seulement par deux transitions supplémentaires, les autres étant confondues avec le centre déjà décrit (voir figure V.2).

Heureusement le comportement en température de ce centre est légèrement différent de celui de O_2^-/Na^+ . A température ambiante il est encore visible, alors que l'autre centre a déjà disparu. Le spectre angulaire a été mesuré à cette température (figure V.1). La symétrie du centre est orthorhombique, le tenseur g est orienté selon les axes du cristal, respectivement $[110]$, $[1\bar{1}0]$ et $[001]$ avec les valeurs suivantes, à 300 K :

$$g_x = 2,0055$$

$$g_y = 2,0090$$

$$g_z = 2,0490$$

Le centre est visible de la température ambiante jusqu'à 10 K, température à laquelle il disparaît, confondu sous

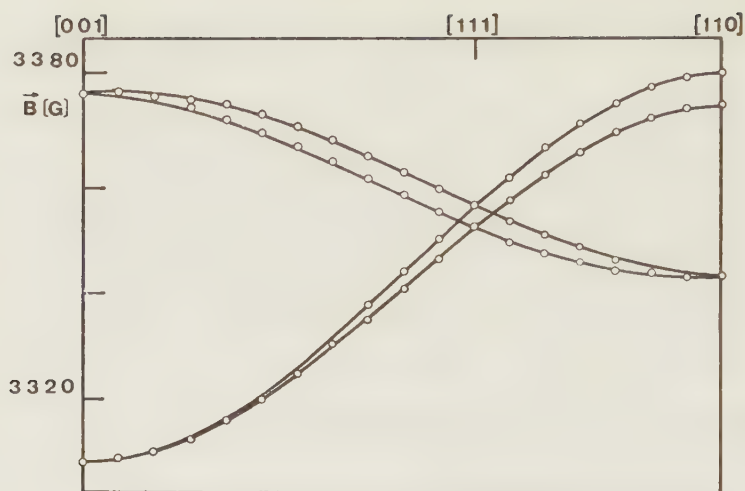


Figure V.1 Dépendance angulaire expérimentale et théorique du centre O_2^- dynamique. $T = 300$ K.

les transitions du centre O_2^-/Na^+ fortement saturé.

Nous n'avons pas observé de variation des paramètres pour les transitions visibles à basse température, c'est à dire la transition correspondant à g_z selon l'axe [001] et celle selon l'axe [110] avec $g = 2,028$ (figure V.2).

V.2 DISCUSSION ET MODELE

Bien que nous n'ayons pu observer de structure hyperfine due à $1^{17}O$, la similitude entre ce centre et le centre O_2^-/Na^+ est grande. Le modèle que nous proposons est un centre O_2^- , associé indirectement à la présence de sodium dans le cristal, et pour lequel le tenseur g est confondu avec les axes propres du cristal.

La situation générale d'un ion moléculaire O_2^- , substituant deux chlores doit être semblable à celle des centres

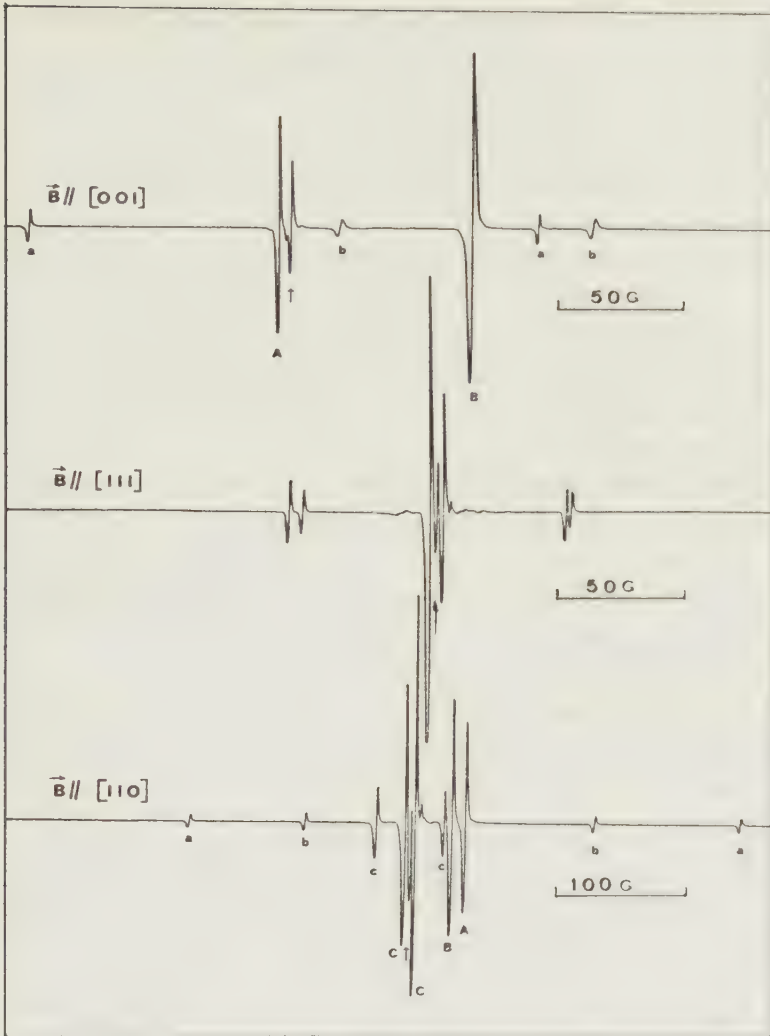


Figure V.2 Spectre R.P.E. de O_2^- dans $\text{SrCl}_2/\text{Na}(1.5\%)$.
 Le spectre dû aux paires de O_2^- est indiqué par les lettres
 a,b,c. Les transitions correspondantes de O_2^-/Na^+ sont notées
 A,B,C. Les transitions visibles de O_2^- dynamique sont marquées
 par une flèche.

déjà décrits, mais le ou les sodiums impliqués dans le centre doivent permettre la symétrie élevée du spectre. Plusieurs modèles sont envisageables.

Un modèle de symétrie C_{2v} est possible en faisant intervenir deux sodiums dans le plan de l'orbitale magnétique. Dans ce cas la charge électronique totale du cluster ne serait pas nulle, ce qui semble peu compatible avec la grande stabilité du centre. Rappelons que sans la compensation de charge d'un cation alcalin, il n'a pas été possible de créer de centres O_2^- . De plus la présence de ce centre ne semble pas liée à une très forte concentration de sodium, comme c'est le cas des paires de O_2^- .

Un second modèle semble intéressant pour sa simplicité et sa stabilité probable. L'atome de sodium, unique, substituerait un des deux strontiums situés perpendiculairement au plan de l'orbitale magnétique. On aurait une sorte de molécule $Na^+O_2^-$. Ce modèle, en plus de sa symétrie permettrait d'expliquer pourquoi le sodium est le seul alcalin à former ce centre. Le LiO_2 n'est pas stable et le potassium forme déjà une trop grosse molécule pour être insérée dans le réseau de $SrCl_2$ sans de fortes déformations.

Le grave défaut de ce modèle réside dans les valeurs du tenseur g. Premièrement D.M. Lindsay (22) a observé la molécule NaO_2 trappée dans une matrice de gaz rare (voir la table IV.4) et le Δg mesuré est environ deux fois plus grand que celui de notre centre.

Plus significatif est la disproportion de facteur g entre notre centre et celui observé par H. Bill dans la fluorine (21). Dans la discussion des O_2^-/Me^+ , nous avons remarqué que la principale contribution aux valeurs g_z venaient de l'influence des deux cations Sr^{++} situés sur l'axe perpendiculaire au plan de l'orbitale magnétique. En comparant notre modèle avec les centres O_2^-/Na^+ dans $SrCl_2$ et CaF_2 nous avons:

1/	O_2^- / Na^+	$Sr^{++} - O_2^- - Sr^{++}$	$\Delta g_z = 0,050$
2/	Notre modèle	$Sr^{++} - O_2^{--} - Na^+$	$\Delta g_z = 0,047$
3/	$O_2^- (CaF_2)$	$Ca^{++} - O_2^- - Na^+$	$\Delta g_z = 0,111$

Il est difficile d'admettre que la substitution du strontium par un sodium ne modifie presque pas la valeur g_z , alors que le changement d'un strontium par un calcium, tous deux bivalents, double le Δg_z .

La valeur de $g_x = 2,0055$, selon l'orbitale magnétique anormalement élevée pour un centre O_2^- reste inexpliquée.

Finalement, il faut relever que les mesures ENDOR effectuées sur ce centre n'ont pas permis d'identifier des transitions dues à Na^+ , ce qui laisse supposer qu'il n'y a pas de sodium parmi les tout premiers voisins.

MODELE DYNAMIQUE

Comparons les valeurs de ce centre avec celles de O_2^-/Na

	g_x	g_y	g_z
Ce centre	2,0055	2,0090	2,0490
O_2^- / Na^+	2,0019	2,0085	2,0525

Pour expliquer ces valeurs nous proposons un modèle dynamique. Les axes propres du ion O_2^- forment un angle non nul avec la direction [001] de la même manière que les centres O_2^-/Me^+ , mais l'absence du sodium dans le proche voisinage laisse les deux orientations de part et d'autre de l'axe [001] équivalentes. Le centre effectuant des sauts rapides, les transitions observées sont une moyenne entre les deux orientations et le spectre est de symétrie orthorhombique.

Nous supposons que le tenseur g statique est identique à celui mesuré pour les centres O_2^-/Na^+ . La valeur de g_y non affectée par le mouvement puisqu'elle donne l'axe de rotation

est de ce fait identique dans les deux centres. Les valeurs g_x et g_z , observées pour le spectre dynamique, sont reliées au tenseur statique par les relations:

$$g_{\frac{x}{z}}^2 (\text{dyn}) = g_{\frac{x}{z}}^2 (\text{stat}) \cos^2 \alpha + g_{\frac{z}{x}}^2 (\text{stat}) \sin^2 \alpha$$

L'angle α entre les positions d'équilibre et les axes du cristal est ainsi estimé à 15° .

En abaissant le température de mesure, il devrait être possible d'observer les effets du mouvement, si la fréquence des sauts devient comparable à la différence d'énergie entre les deux orientations. Le spectre moyenné devrait disparaître pour faire place, à plus basse température encore, à un spectre statique.

Malheureusement la superposition des centres avec les O_2^-/Na^+ limite les raies dont nous pouvons suivre le comportement. De plus selon l'axe [001] le spectre n'est pas affecté.

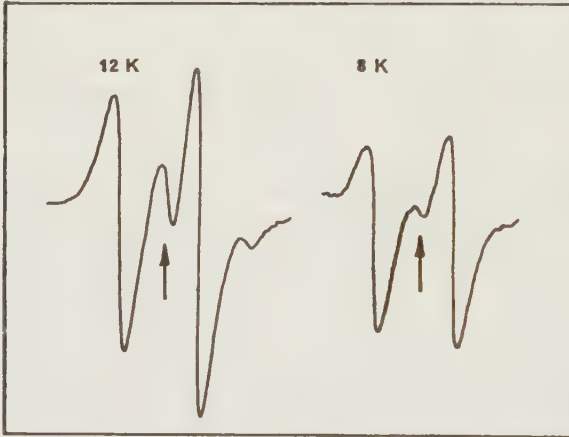


Figure V.3 Comportement de la transition $g = 2,028$ ($\vec{B} // [110]$) à 12 K et 8 K du centre O_2^- dynamique. Les deux autres transitions sont dues aux centres O_2^-/Na^+ , notées C dans la figure(V.2).

té par le mouvement.

Selon l'axe [110] le comportement de la transition avec $g = 2,028$ est par contre plus significatif. Vers 10 K cette transition disparaît nettement plus rapidement que les deux autres dues à O_2^-/Na^+ , comme le montre la figure(V.3). Mais il n'a pas été possible de voir un spectre statique même en abaissant la température à 2 K.

B PAIRES DE CENTRES O_2^-

V.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le spectre des paires de O_2^- est reproduit dans la figure(V.2) avec le champ magnétique orienté selon les axes principaux du cristal. La dépendance angulaire de ces transitions est indiquée dans la figure(V.4). On remarque que la position en champ magnétique de certains couples de transitions est inversée lors de la variation angulaire. Ce comportement exclut une interprétation du spectre sous forme d'une structure hyperfine.

Le spectre expérimental est bien décrit par l'Hamiltonien suivant:

$$H = \beta \cdot \vec{B} \cdot g_s \cdot \vec{S} + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

(avec $S = 1$)

Le tenseur g_s est orthorhombique. Ses axes x,y et z sont parallèles aux axes du cristal, respectivement [110], $[1\bar{1}0]$, et [001]. Le tenseur d'échange, anisotrope, décrit par les paramètres D et E, et le tenseur g_s sont mutuellement parallèles dans les limites des erreurs expérimentales.

Les paramètres expérimentaux sont les suivants:

$$g_{sx} = 2,0015$$

$$g_{sy} = 2,0075 \pm 5,10^{-4}$$

$$g_{sz} = 2,0490$$

$$D = \pm 99,5 \pm 0,7 \text{ G}$$

$$E = \pm 110,4 \pm 0,5 \text{ G}$$

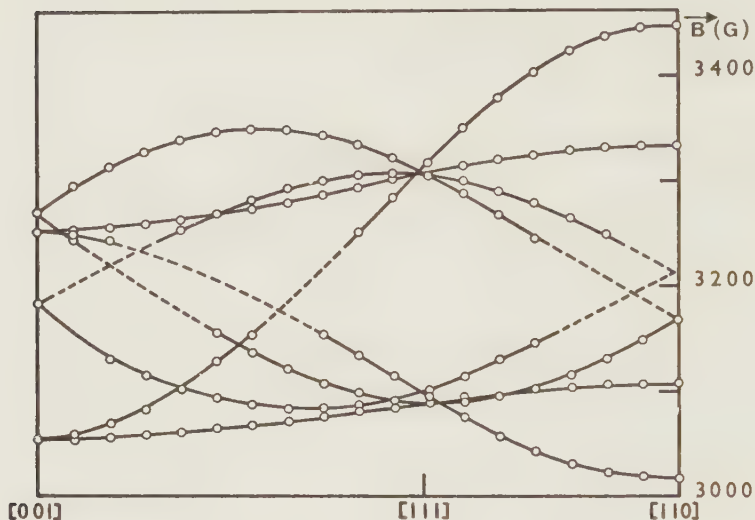


Figure V.4 Dépendance angulaire expérimentale du spectre R.P.E. des paires de O_2^- . L'écartement maximum des transitions est selon la direction $[110]$ correspondant à l'orientation des orbitales magnétiques des deux centres O_2^- .

La rotation d'un angle α du tenseur g du centre O_2^-/Na^+ par rapport aux axes du cristal, responsable de la séparation des transitions, notées C, observée selon l'axe $[110]$, n'est pas visible sur les transitions correspondantes c des paires. La symétrie du spectre des paires est donc plus élevée que celle du simple centre O_2^-/Na^+ .

Dans le cas d'interaction spin-spin, il est possible d'observer à l'intérieur du triplet des transitions entre le niveau $m_s = -1$ et $m_s = +1$. Ces transitions sont autorisées si

le champ statique est parallèle au champ micro-onde, avec une intensité proportionnelle à $(E/B)^2$ (approximation si $E < B$). Dans notre cas l'intensité de ces transitions est de l'ordre du pourcent des transitions normales. Ce spectre situé à un champ statique moitié de celui des transitions $\Delta m_s = 1$, a été observé avec l'intensité prévue, ce qui confirme notre modèle.

La séparation singulet-triplet n'a pu être déterminée. Il n'y a pas de transition R.P.E. autorisée entre ces niveaux et d'autre part aucun effet dû à une modification de populations de ces niveaux en fonction de la température (entre 80 K et 4,2 K) n'a pu être observée.

Ce centre a été mesuré dans les cristaux fortement dopés en sodium ($\sim 1,5\%$) avec une forte concentration d'oxygène. Il semble même qu'il y ait diffusion au cours du temps, de l'ordre de quelques mois, des centres O_2^-/Na^+ vers les paires de centres O_2^- .

V.4 DISCUSSION ET MODELES

Des paires de centres O_2^- ont déjà été observées dans les halogénures alcalins par R. Baumann et collaborateurs (24). Dans leur cas plusieurs types de paires inéquivalentes ont été identifiées, correspondant à des orientations relatives différentes. Cela indique une diffusion indépendante de chaque centre O_2^- durant le processus d'hydrolyse. Dans le $SrCl_2$ dopé au Na^+ une seule orientation relative des paires a été observée ce qui reflète un mécanisme de formation plus complexe dans lequel les cations Na^+ doivent jouer un rôle important.

Nous pouvons faire une remarque préliminaire sur la nature des centres qui forment les paires. La similitude des facteurs g_z (2,0490) des paires et des centres O_2^- dynamiques

décrit précédemment, pourrait faire penser que ces derniers sont à l'origine des paires. Mais la valeur g_x différente, contredit cette hypothèse. D'autre part R. Baumann (24) a montré que lors de l'association en paires, il y avait réduction de l'anisotropie du tenseur g , soit une réduction d'environ 10% de la valeur g_z pour les paires de O_2^- dans KCl et KI. La valeur de 2,0490 pour g_z de notre centre est donc tout à fait compatible avec l'hypothèse des paires de O_2^-/Na^+ , qui séparément ont un facteur g_z égal à 2,0525.

Les résultats expérimentaux ne permettent cependant pas de déterminer un modèle unique. Dans la figure(V.5) nous donnons les différentes possibilités envisagées d'associer par paires les centres O_2^- / Na^+ .

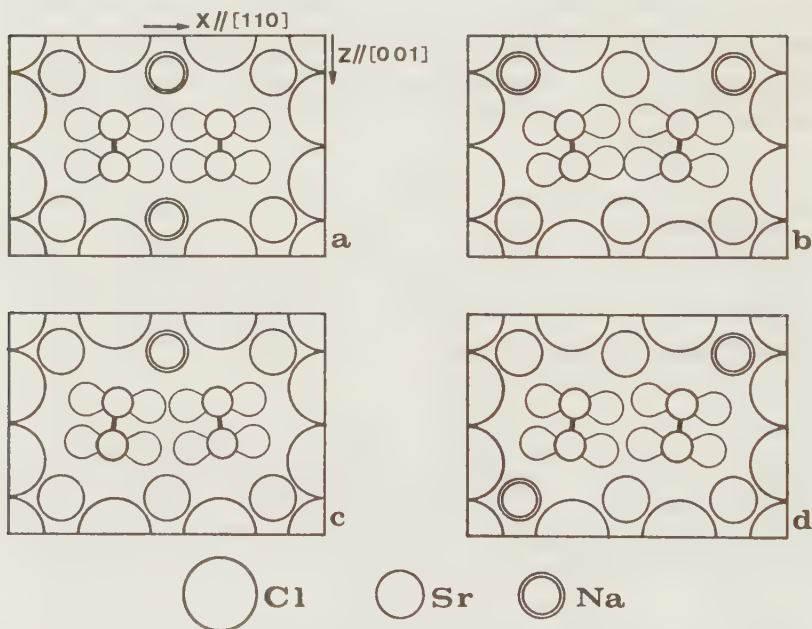


Figure V.5 Modèles des paires de centres O_2^-/Na^+ . Les symétries sont: a) D_{2h} , b) et c) C_{2v} et d) C_{2h} . L'axe y est perpendiculaire au plan du papier.

Nous allons discuter ces modèles à l'aide de l'Hamiltonien général d'interaction spin-spin ($S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$) en utilisant les propriétés de symétrie des paires, développées par H.P. Baltes (25).

$$H = \beta (\vec{B}.g_1.\vec{S}_1 + \vec{B}.g_2.\vec{S}_2) + \vec{S}_1.\underline{J}.\vec{S}_2$$

$\underline{J}$ tenseur d'interaction, possède la symétrie du groupe considéré dans le modèle.

En symétrie C_{2v} , g_1 et g_2 sont reliés par une rotation d'un angle π . Pour C_{2h} , on a $g_1 = g_2$ si les deux spin S_1 et S_2 sont situés dans le plan de symétrie h . Mais pour ces deux symétries les tenseurs g possèdent des éléments non diagonaux, pour C_{2v} : g_{xz} et g_{zx} , et pour C_{2h} : g_{xy} et g_{yx} . En symétrie D_{2h} , les tenseurs sont diagonaux et $g_1 = g_2$. En plus, et pour cette symétrie seulement, $\underline{J}$ est aussi diagonal.

Nous pouvons réécrire l'Hamiltonien sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} H &= \beta (\vec{B}.g_s.\vec{S} + \vec{B}.g_a.\vec{s}) + \vec{S}_1.\underline{J}.\vec{S}_2 \\ g_s &= g_1 + g_2 & \vec{S} &= \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \\ g_a &= g_1 - g_2 & \vec{s} &= \vec{S}_1 - \vec{S}_2 \end{aligned}$$

$\underline{J}$ se décompose encore en un terme isotrope j qui détermine la séparation entre le singulet et le triplet, et un tenseur à trace nulle $\underline{J}_s$ soit:

$$\underline{J} = \underline{1}.j + \underline{J}_s \quad (\underline{1} = \text{tenseur unité})$$

Notons qu'en symétrie C_{2h} , le tenseur g_s contient un élément hors diagonal, alors que $g_a=0$. Pour C_{2v} , g_s est diagonal, mais g_a possède des éléments hors diagonaux que l'on peut estimer avec $\alpha = 4^\circ$:

$$g_{a,xz} = (g_x - g_z) \sin 2\alpha \approx 0,006 g_{s,xx}$$

Nos mesures nous permettent de déterminer g_s , qui semble

être diagonal. Cela permet d'écarter le modèle d) de symétrie C_{2h} (figureV.5).

Les modèles b) et c) de symétrie C_{2v} ne peuvent être exclus. Bien que le tenseur g_a soit différent de zéro, pour des raisons de symétrie, il peut être si faible par rapport à la séparation singulet-triplet, que le couplage qu'il cause peut être négligeable.

Nous ne connaissons pas ce clivage, mais R. Baumann (24) a mesuré des valeurs toutes plus petites que 3 cm^{-1} pour toutes les paires de O_2^- dans les halogénures de potassium.

D'autre part, dans le cas d'une symétrie C_{2v} , les tenseurs g_s et J_s ne sont pas censés être parallèles. Finalement les modèles b) et d) devraient être presque équivalents énergétiquement et l'on devrait observer leur différence dans le spectre R.P.E., ce qui n'est pas le cas.

Le modèle c) a le désavantage de ne pas être neutre électriquement, ce qui est en contradiction avec la stabilité du centre et ne rend pas compte de la nécessité expérimentale d'une haute concentration initiale en sodium dans le cristal.

Ces considérations nous font préférer le modèle a) de charge totale nulle et dont la symétrie D_{2h} impose les tenseurs g_s et J_s diagonaux mesurés expérimentalement.

CHAPITRE VI

CENTRES MOLECULAIRES O_3^- ET S_3^-

VI.1 INTRODUCTION

Nous groupons dans ce chapitre les observations et la discussion de centres dus aux ions moléculaires O_3^- et S_3^- . Ils possèdent des caractéristiques géométriques et électro-niques semblables.

Les centres que nous avons rapportés jusqu'ici étaient dus à des ions qui en symétrie sphérique possèdent un état électronique dégénéré et pour lesquels l'entourage joue un rôle fondamental dans le blocage ("quenching") du moment orbital. En conséquence le tenseur g dépend fortement de la matrice hôte. Par opposition, les ions O_3^- et S_3^- , de symétrie C_{2v} , possèdent un état fondamental non dégénéré 2B_1 . Les valeurs principales des tenseurs g sont proches de la valeur du facteur spectroscopique de l'électron libre. Les variations observées sont principalement dues à des interactions spin-orbite intramoléculaires, donc relativement indépendantes du cristal dans lequel les centres sont trappés.

Ces deux spectres présentent des aspects dynamiques, avec pour S_3^- une transition entre un centre dynamique à température ambiante et statique à la température de l'azote liquide.

VI.2 DONNEES EXPERIMENTALES

A CENTRE O_3^-

Ce centre n'apparaît que dans les cristaux de $SrCl_2$ déjà dopés avec des cations Li^+ , Na^+ et Ba^{++} , après hydrolyse forte et irradiation. Il n'y a cependant pas de différence

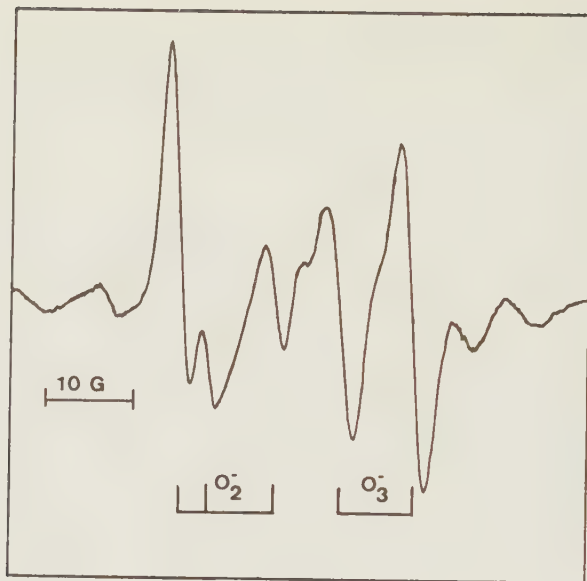


Figure VI.1 Spectre de O_3^- dans $SrCl_2/Ba$. $\vec{B} // [111]$.
 $T = 80$ K.

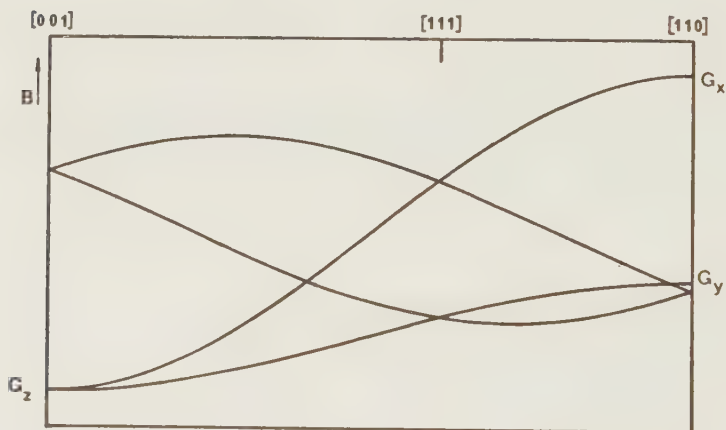


Figure VI.2 Dépendance angulaire de O_3^- et S_3^- à 300 K.

entre les spectres obtenus avec les différents cations. L'observation de ce centre est difficile, car il est presque toujours masqué par les transitions des centres O_2^- perturbés. Les monocristaux dopés en baryum représentent une exception. Dans ce cas, le centre O_3^- , dû probablement à la présence du Ba, est relativement intense, alors que le O_2^- n'est dû qu'à la présence de traces indésirables de potassium. Le spectre R.P.E. de la figure(VI.1) a été tracé avec le champ magnétique $\vec{B} // [111]$. Dans ce cas les transitions dues à O_3^- sont nettement séparées de celles de O_2^-/K^+ .

Le tenseur g de O_3^- est orthorhombique avec des valeurs principales dirigées selon les axes $[001]$, $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ du cristal. La figure(VI.2) montre le spectre angulaire du centre reconstitué sur table traçante. Les valeurs principales du tenseur g sont données dans la table(VI.1) avec d'autres valeurs puisées dans la littérature à titre de comparaison. On remarquera que c'est le premier centre O_3^- qui ait été produit en laboratoire dans un cristal ne contenant pas l'oxygène comme élément primaire. Le centre similaire observé

Cristal	g_x	g_y	g_z	Références
KClO ₃	2,0026	2,0116	2,0180	(26)
MgO	2,0014	2,0100	2,0172	(27)
AgClO ₃	2,0020	2,0095	2,0162	(28)
SrClO ₃	2,0060	2,0103	2,0130	(29)
CaF ₂ (300K)	2,0038	2,0092	2,0178	(30)
SrCl ₂	2,0018	2,0105	2,0155	ce travail

Table VI.1 Valeurs principales du tenseur g de O_3^- dans différentes matrices.

dans la fluorine est d'origine naturelle.

Les mesures ont été effectuées à 80 K, mais ce centre est visible sans modifications jusqu'à 4 K. Il est même difficile de le saturer, ce qui est étonnant vu le faible Δg . Ce comportement s'explique si l'on imagine que le centre est en fait dynamique, comme c'est le cas de S_3^- . Le centre est stable pendant plusieurs mois à température ambiante.

A ce centre est associé en général une absorption optique dans les environs de 4600 Å. Mais celle-ci n'a pu être observée avec certitude, les cristaux étant très denses dans cette partie du spectre après hydrolyse.

B CENTRES S_3^-

Ce centre est observé, après irradiation, dans les cristaux traités en présence de soufre ou de KSCN (température inférieure à 750°C). Plus stable que les autres centres dus au soufre, il peut être isolé en chauffant les échantillons quelques minutes à 100°C. Contrairement aux centres O_3^- , les centres S_3^- ne semblent pas être sensibles à la présence d'impuretés dans le cristal. Le centre est stable même dans les cristaux très purs en cations alcalins, sensés agir comme compensation de charge.

La figure(VI.3) montre le spectre R.P.E. mesuré à température ambiante. L'orientation du tenseur g est la même que celle pour le centre O_3^- .

La figure(VI.4) montre l'évolution du spectre, pour $\vec{B} // [001]$, en fonction de la température. La symétrie du centre s'abaisse de C_{2v} à C_s . Le nouveau spectre angulaire est donné dans la figure(VI.5)

La valeur principale maximale du tenseur g est toujours orientée selon un axe $[001]$ du cristal, mais les deux autres composantes sont tournées dans le plan perpendiculaire de

$\beta = 13^\circ$ par rapport aux axes $[110]$. Il n'y a plus de modification du spectre si l'on abaisse la température. Vers 10 K, le centre commence à être saturé pour une puissance de 0,2mW.

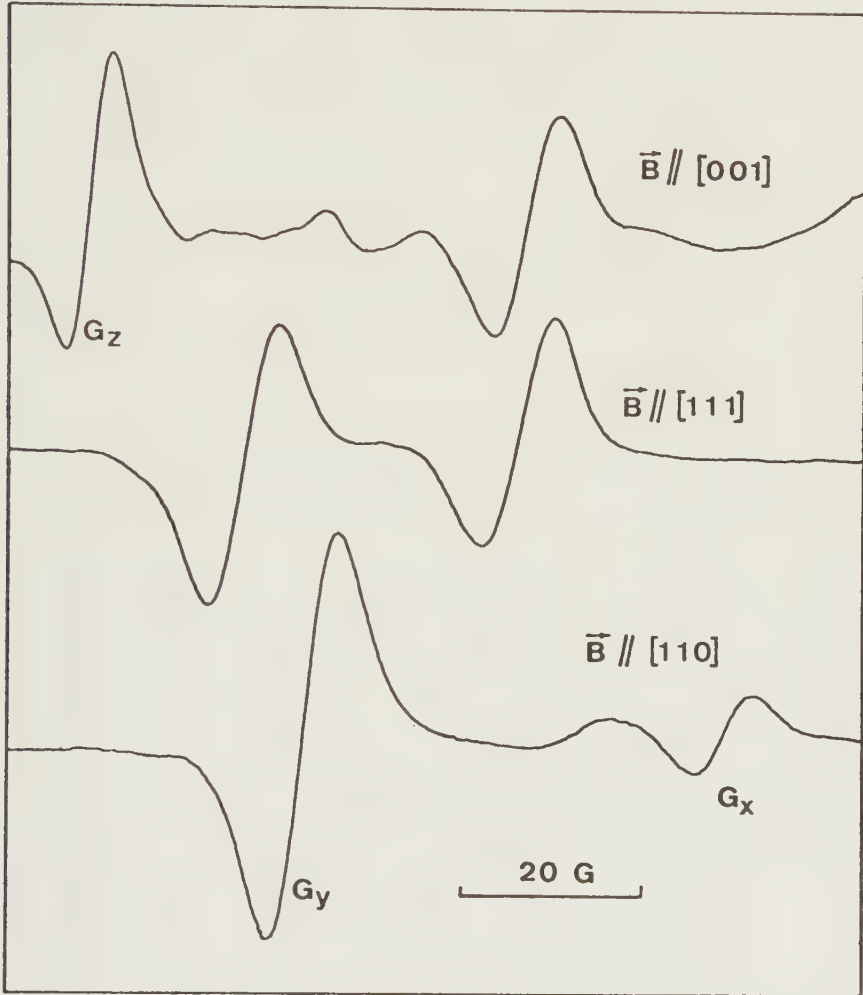


Figure VI.3 Spectres R.P.E. de S_3^- dans $SrCl_2$. $T = 300$ K. Pour $\vec{B} // [110]$, la troisième raie est confondue avec celle notée g_y (voir figure VI.2)



Figure VI.4 Variation du spectre de S_3^- avec $\vec{B}/[1001]$ en fonction de la température.

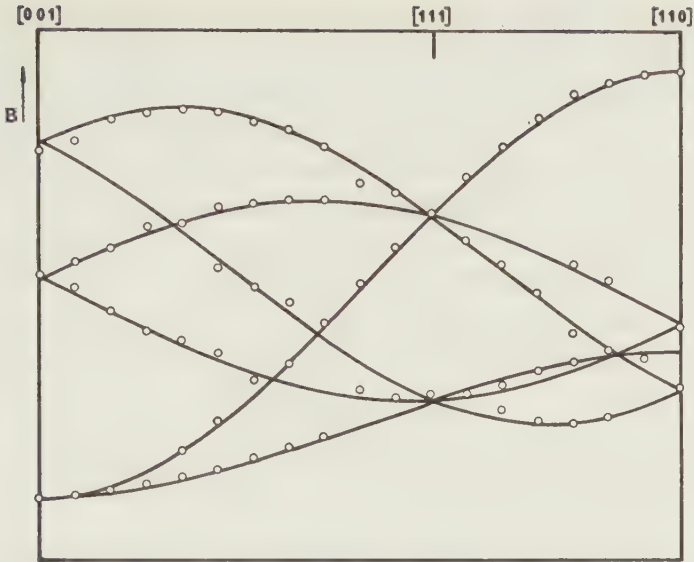


Figure VI.5 Dépendance angulaire du spectre de S_3^- dans $SrCl_2$ à 80 K.

Cristal	g_x	g_y	g_z	Références
NaCl	2,0014	2,0308	2,0465	(31)
KCl	2,0026	2,0319	2,0499	(31)
KBr	2,0004	2,0327	2,0508	(31)
KI		2,0287		(32)
Outremer		2,029		(33)
$SrCl_2$ (300K)	2,0025	2,0306	2,047	ce travail
$SrCl_2$ (80K)	2,0010	2,033	2,047	"
($\beta = 13^\circ$)				

Table VI.2 Valeurs propres des tenseurs g dans $SrCl_2$ et d'autres matrices du centre S_3^- .

Nous donnons dans la table(VI.2) les constantes du système pour 300 K et 80 K avec pour comparaison les valeurs du même centre dans d'autres matrices.

Les cristaux contenant les ions S_3^- sont bleu-vert. Malgré la faible transparence nous avons pu observer une transition optique vers 6250 Å. Cette absorption est caractéristique du ion S_3^- et a été mesurée dans différents cristaux, en parallèle avec le spectre R.P.E. L'ion S_3^- est d'autre part à l'origine de la couleur bleue intense de l'outremer artificiel utilisé comme colorant (J.R. Morton (32) et A. Wiekowski (33)).

VI.3 IDENTIFICATION ET MODELE

O_3^- et S_3^- sont des radicaux à 19 électrons de valence. La molécule-ion étant courbée, la symétrie est C_{2v} , avec une configuration électronique, pour les électrons de valence seulement:

$$.... (1a_2)^2 (3b_2)^2 (4a_1)^2 (2b_1)^1$$

L'état fondamental est donc un 2B_1 (S. Schlick (26)). Les premiers états excités 2A_1 , 2B_2 et 2A_2 , qui déterminent les valeurs du tenseur g, sont peu sensibles à l'entourage. Comme preuve, on peut noter que l'absorption optique due à la transition ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ se situe autour de 4500 Å pour O_3^- et 6200 Å pour S_3^- , dans toutes les matrices où elle est mesurable. On peut donc dire que le tenseur g, associé à cette transition optique, détermine l'identification de ce centre.

Le calcul des valeurs principales du tenseur g (voir ci-dessous) montre que la valeur minimum donne la direction perpendiculaire au plan de symétrie de la molécule. La valeur intermédiaire est mesurée avec le champ statique selon l'axe C_2 , la troisième selon l'axe reliant les deux atomes extrê-

mes. Pour les deux centres, O_3^- et S_3^- , quelle que soit la température, ce dernier axe est confondu avec une direction 10011 du cristal. Cela laisse supposer que les centres substituent deux chlores, comme pour les centres O_2^- . Ce modèle est illustré dans la figure(VI.6), avec l'entourage des proches cations, qui déterminent l'orientation générale de l'ion moléculaire.

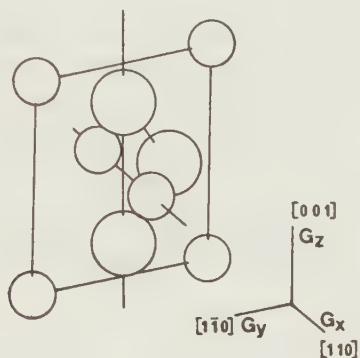


Figure VI.6 Modèle du centre O_3^- et S_3^- . L'orientation du tenseur g indiquée est celle mesurée à haute température.

Le spectre de S_3^- à basse température montre que le plan de symétrie de la molécule n'est pas exactement selon le plan (110), mais qu'il y a deux puits de potentiel équivalents de part et d'autre de l'axe $[1\bar{1}0]$. Le tenseur g orienté selon les axes du cristal, mesuré à 300 K, de S_3^- est dû à des sauts aléatoires entre les deux orientations.

Dans le cas de O_3^- , il n'a pas été observé de spectre statique de basse symétrie, mais la saturation difficile de ces centres à basse température laisse supposer un comportement dynamique favorisant la relaxation.

Notre modèle explique le comportement dynamique du S_3^- dans $SrCl_2$, par rapport à celui qu'il a dans KI (32) et dans

les chlorures et bromures alcalins (31). Dans le premier cas le centre S_3^- prend la place d'un iode unique et sa rotation est presque libre. Le seul spectre observé est isotrope. A l'opposé, dans les chlorures et bromures alcalins le centre substitue deux halogénures et un alcalin. La position des trois atomes de soufre étant déterminée, le centre est figé dans une position unique.

Le modèle que nous proposons n'est pas neutre électriquement. La compensation de la charge négative manquante doit se faire à une certaine distance du centre, par exemple avec un cation alcalin pour le O_3^- ou un chlore interstitiel pour le S_3^- , sans que ces défauts du réseau soient visibles sur le spectre R.P.E. Remarquons que contrairement à S_3^- dans $SrCl_2$, il n'est pas nécessaire d'irradier les halogénures alcalins pour observer ces centres, le cluster qu'ils forment étant neutre électriquement.

Si l'on compare les largeurs de raies des centres O_3^- et S_3^- dynamiques, on remarque que la largeur moyenne pour le premier centre est de 3 G contre 7 G pour le second. Cette différence peut s'expliquer par un effet de structure super hyperfine avec les chlores voisins plus important pour le soufre que pour l'oxygène. Pour tous les centres dus à l'oxygène, l'influence des Cl^- n'a jamais pu être mise en évidence. Cette différence entre les deux types de centres peut être attribuée aux causes suivantes. Premièrement le mélange des orbitales de l'oxygène et du chlore est plus faible qu'entre celles du soufre et du chlore. Ce dernier atome possède en effet une électronégativité équivalente à celle de l'oxygène, mais plus forte que celle du soufre. Deuxièmement, il faut tenir compte de l'extension plus grande des orbitales 3p par rapport aux 2p. Selon les tables de F. Hermann et S. Skillman (34), le maximum des fonctions 2p de l'oxygène se trouve à 0,4 Å contre 0,8 Å pour le soufre.

L'effet de cette structure hyperfine non résolue due aux chlores est visible sur le spectre à basse température de S_3^- avec $\vec{B} // [001]$ (figure VI.4). La transition en haut champ fortement élargie ($\Delta H = 11,5 \text{ G}$), correspond aux centres pour lesquels on a approximativement aligné le champ statique $\vec{B}$, les chlores voisins et les orbitales p de l'état fondamental de S_3^- , comme le montre la figure(VI.7).

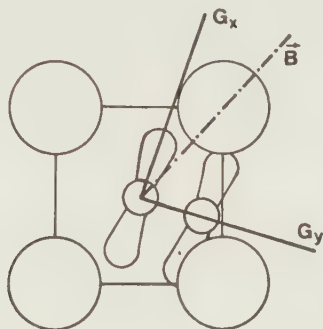


Figure VI.7 Orientation du champ $\vec{B}$, des Cl^- et de l'orbitale 2B_1 de S_3^- à 80 K. L'axe $[001]$ est perpendiculaire à la feuille de papier.

VI.4 CALCUL DU TENSEUR g

Dans ce paragraphe, nous comparons nos résultats expérimentaux avec les expressions théoriques des tenseurs g pour ce type de centre, telles qu'elles sont données par P.W. Atkins et M.C.R. Symons (35), par exemple.

Les fonctions d'onde de l'état fondamental 2B_1 et des premiers états excités 2A_1 , 2B_2 et 2A_2 , indiqués en ordre croissant d'énergie, sont les suivantes:

$$\begin{aligned}
 |^2B_1 > &= -c_1(p_x^1) + c_2(p_x^2 + p_x^3)/\sqrt{2} \\
 |^2A_1 > &= c_3(p_y^1) - c_4(p_y^2 + p_y^3)/\sqrt{2} + c_5(p_z^2 - p_z^3)/\sqrt{2} + c_6s^1 \\
 |^2B_2 > &= c_7(p_y^2 - p_y^3)/\sqrt{2} - c_8(p_z^2 + p_z^3)/\sqrt{2} + c_9p_z^1 \\
 |^2A_2 > &= (p_x^2 - p_x^3)/\sqrt{2}
 \end{aligned}$$

avec p_x^1 signifiant l'orbitale $2p_x$, respectivement $3p_x$, de l'oxygène et du soufre central, l'indice 2 et 3 indiquant les atomes extrêmes. Les axes sont ceux déjà définis, donc l'axe y représente l'axe de symétrie de la molécule.

Le tenseur g est donné par les relations:

$$\Delta g_x = 0$$

$$\Delta g_y = 2\lambda c_2^2 c_8^2 / E(^2B_1 \rightarrow ^2B_2)$$

$$\Delta g_z = 2\lambda (c_1 c_3 + c_2 c_4)^2 / E(^2B_1 \rightarrow ^2A_1)$$

$$\text{avec } g_i = g_e + \Delta g_i \quad (i = x, y, z)$$

Ces équations contiennent trois types de paramètres.

a) La constante de spin-orbite λ . Dans ces expressions elle est définie comme étant celle de l'atome neutre. La valeur est alors celle donnée par C. Moore, soit 150 cm^{-1} pour l'oxygène et 390 cm^{-1} pour le soufre. Mais ces valeurs sont fortement modifiées dans le cas de l'atome ionisé. Il faut donc être attentif à l'incertitude de ce paramètre.

b) Les coefficients c_i peuvent être déterminés par des calculs CNDO. C'est ce que nous avons fait dans le cas de O_3^- . Ne disposant pas de résultats pour S_3^- , nous avons utilisé les mêmes valeurs que celles de O_3^- pour cette molécule. Cette hypothèse de calcul est justifiée par les considérations suivantes. Le changement des fonctions atomiques $2p$ en $3p$, plus étendues spatialement est compensé par une augmentation des dimensions de la molécule. D'autre part S.

Schlick (26) indique que dans ses calculs sur O_3^- , ces coefficients ne varient presque pas en fonction de l'angle que forme la molécule, entre 110° et 130° .

c) Les niveaux d'énergies obtenus par calcul CNDO ne sont par contre pas utilisables. Les approximations de la méthode font que les différences d'énergies de l'ordre de 1 eV ne sont plus significatives. Mais nous disposons des mesures optiques qui fournissent l'écart d'énergie ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$. La transition ${}^2B_1 \rightarrow {}^2B_2$ est, elle, interdite par les règles de sélections optiques.

Nous avons utilisé les paramètres suivants:

O_3^- 150 cm^{-1}		S_3^- 390 cm^{-1}
$E({}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1) = 2,5 \text{ eV}$		$E({}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1) = 1,8 \text{ eV}$
$c_1 = 0,58$		$c_3 = 0,45$
$c_2 = 0,82$		$c_4 = 0,87$

ce qui donne les résultats suivants:

		O_3^-	S_3^-
g_z	théorique	2,0152	2,049
	expérim.	2,0152	2,047

On voit que les expressions théoriques décrivent bien les valeurs du tenseur g , si l'on connaît les écarts des niveaux d'énergies. La légère déviation de la valeur g_x , négative, reste néanmoins inexpliquée.

CHAPITRE VII

CENTRES DU SOUFRE ET SO_4^-

VII.1 GENERALITES

Le soufre diffuse aisément dans les monocristaux de SrCl_2 . Nous avons décrit au ch.II les méthodes utilisées pour ce faire. Sans irradiation aux RX, les cristaux traités ne présentent aucun signal R.P.E. Par contre, après irradiation, on mesure entre 300 K et 4 K une superposition de nombreux spectres, dont celui du centre S_3^- discuté en parallèle avec O_3^- .

Un des espoir de ce travail, était de pouvoir identifier un centre paramagnétique S^- , analogue à O^- . La taille du soufre est comparable à celle du chlore et l'on s'attend à observer un effet Jahn-Teller, comme pour le O^- dans CaF_2 (16), centre pour lequel les tailles de l'oxygène et du fluor sont semblables. Dans ces conditions on évite de lever la dégénérescence orbitale par un déplacement statique, hors du centre de symétrie, de l'ion paramagnétique.

Le centre S^- a été observé par L.E. Vannotti et J.R. Morton (11) dans les halogénures alcalins. Comme pour le O^- , une des valeurs du tenseur g est proche du g de l'électron libre, les deux autres ayant un Δg positif. Mais la constante spin-orbite du soufre plus élevée induit un clivage des facteurs g plus important.

A. Goltzene et collaborateurs (36) attribuent à S^- une transition isotrope avec $g = 2,036$, dans CuCl à 2 K. Ce résultat est expliqué sur la base d'un effet Jahn-Teller dynamique. Remarquons que la symétrie du site anionique, site supposé de l'ion S^- dans ce cristal, est tétraédrique comme dans SrCl_2 .

Quels que soient les traitements que nous ayons utilisés pour introduire le soufre dans notre cristal, aucun des centres R.P.E. observés n'a pu être attribué au ion S^- .

VII.2 CENTRES NON IDENTIFIÉS

En plus des ions S_3^- , on observe dans les cristaux contenant du soufre, une série de centres de basses symétries. Nous en avons relevé quatre différents. Il n'a pas été possible de les créer sélectivement, ni de les associer à des impuretés du cristal, comme cela fut le cas pour l'oxygène. Vu le chevauchement des transitions de ces centres entre eux et avec le S_3^- , dans la partie du spectre correspondant à des facteurs g entre 2,05 et 2,00, il n'a pas été possible de déterminer tous les paramètres de ces centres. Nous ne pouvons donner les tenseurs g que pour deux centres seulement. Ces résultats sont résumés dans la table(VII.1).

Centre	g_z	g_x	g_y	Temp.
(1)	2,270	2,018	1,980	80 K
	($\phi = 0^\circ$, $\theta = 12^\circ$, $\psi = 0^\circ$)			
(2)	2,18	> 2,05	< 2,0	80 K
(3)	2,16	> 2,05	< 2,0	80 K
(4)	2,120	2,020	2,000	20 K
	($\phi = 35^\circ$, $\theta = 10^\circ$, $\psi = 0^\circ$)			

Table VII.1 Résumé des paramètres des centres dus au soufre non identifiés. g_x , g_y et g_z sont les axes propres des tenseurs des centres (1) et (4). L'orientation des tenseurs par rapport aux axes du cristal est indiquée au moyen des angles d'Euler, la température est celle du maximum d'intensité du signal.

Ces centres ont des caractéristiques générales voisines. Les tenseurs g orthorhombiques possèdent deux valeurs relativement proches de 2, la troisième étant nettement plus élevée. L'axe du tenseur correspondant à cette dernière valeur est toujours dirigé dans une direction voisine d'un axe 10011 du cristal.

L'orientation et les grandeurs relatives des tenseurs g par analogie aux centres O_2^- laissent supposer qu'il s'agit de centres S_2^- . Ces derniers ont été observés par L.E. Vannotti et J.R. Morton (37) dans les halogénures alcalins avec des paramètres comparables. Mais dans notre cas, nous ne pouvons fournir de modèles qui expliquent à la fois l'orientation et la diversité des tenseurs g . Le centre (4), dont le clivage est le plus faible pourrait être dû à SO_4^- . Ce centre, qui n'a pas encore été observé, ayant une structure électronique semblable à O_2^- et S_2^- , devrait montrer un tenseur g avec des valeurs comprises entre celles de ces deux derniers centres.

VII.3 CENTRES SO_4^-

A RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des cristaux de $SrCl_2$ ont été traités avec de l' H_2S produit dans le laboratoire en faisant réagir de la pyrite avec de l'acide chlorhydrique dilué. L'eau, bien que trappée, subsiste dans l'atmosphère de traitement, de même que l' HCl . La diffusion a lieu dans les conditions déjà décrites.

Les cristaux après traitement sont blancs. Il faut les irradier aux RX pour obtenir des centres SO_4^- . A 80 K, le spectre R.P.E. se présente sous la forme d'une transition isotrope de 5 Gauss de large. Le facteur g est de 2,010.

En abaissant la température, le spectre mesuré avec le champ statique selon un axe [111] du cristal reste inchangé.

Par contre la transition s'élargit fortement si l'orientation du champ s'éloigne de cet axe et la raie est déplacée vers les hauts champs (figure VII.1).

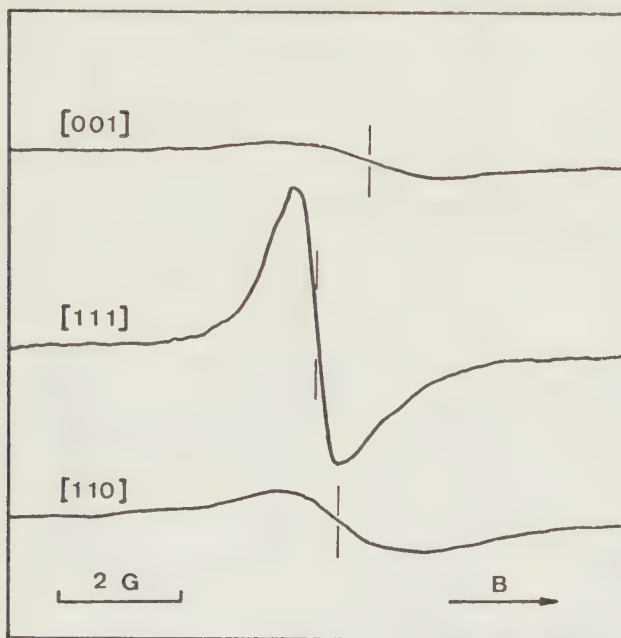


Figure VII.1 Spectre de SO_4^{2-} selon les axes principaux du cristal à 10 K.

En dessous de 4 K, un spectre axial commence à apparaître (figure VII.2). L'axe principal du tenseur g est orienté selon un axe $[001]$. La forme des raies du spectre varie en fonction de la température. Plus celle-ci s'abaisse, plus la raie tend à être symétrique. La température de transition entre le spectre axial et le spectre isotrope dépend fortement du cristal. Par exemple, si dans le spectre de la figure (VII.2) le spectre isotrope n'est pas visible à 4 K, il est encore présent à cette température sur le spectre de la figu-

re(VII.3) qui a été mesuré sur un autre échantillon.

Le centre est stable à température ambiante et reste visible plusieurs semaines après l'irradiation.

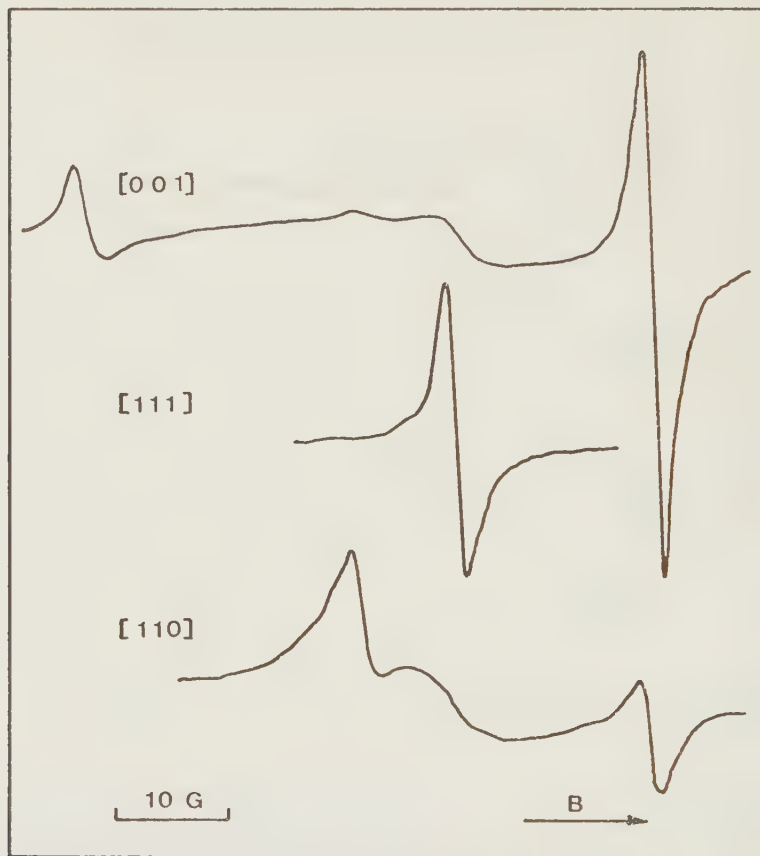


Figure VII.2 Spectre de $\text{SO}_4^{\bullet-}$, axial, à 4 K.

Nous avons tenté d'obtenir ce centre d'une autre manière pour s'assurer de sa nature, mais sans y parvenir. Les cristaux traités avec des sulfates sont tous détruits avant la diffusion

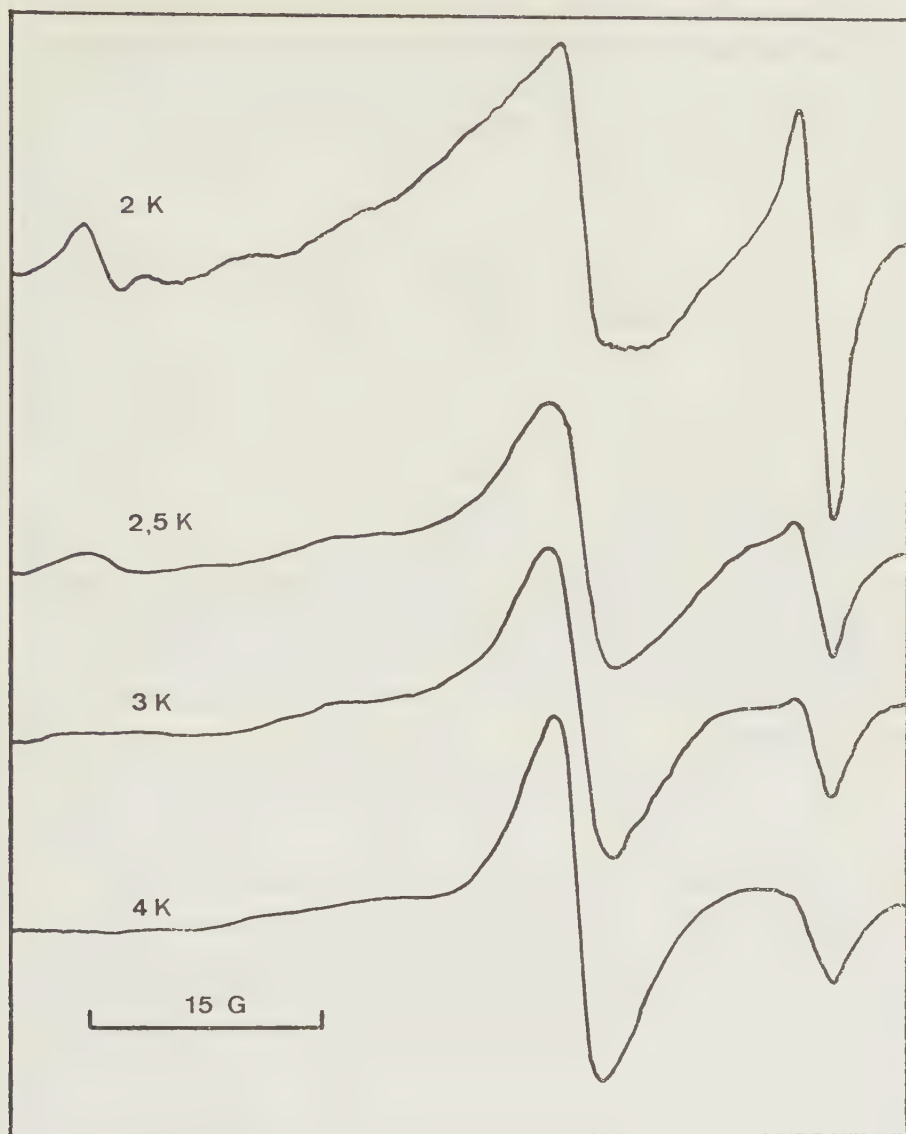


Figure VII.3 Variation de la forme du spectre de SO_4^- avec $\vec{B} // [001]$ en fonction de la température.

Des cristaux traités avec du $K_2S_2O_5$ ont montré après irradiation une transition isotrope avec $g = 2,0030$. A cause du très faible Δg , nous supposons qu'il s'agit de centres SO_2^- ou SO_3^- (P.W. Atkins (35))

B D I S C U S S I O N

La tentative d'identification de ce centre comme étant un ion SO_4^- est basée sur les points suivants.

Lors du traitement, le cristal est en présence d' H_2S , d' HCl et d'eau. La structure hyperfine nulle permet d'éliminer la présence d'hydrogène et de chlore dans le centre. Ceux qui ne contiennent que de l'oxygène ont été déjà décrits et ne correspondent pas à ces spectres. De même un centre ne contenant que du soufre est peu probable: il serait visible dans d'autres cristaux traités avec le soufre seul. Le tenseur g axial avec deux valeurs près de 2 n'est pas non plus compatible avec l'hypothèse d'un centre S^- . S_2^- et S_3^- , discutés ailleurs, n'expliquent ni le tenseur g , ni les propriétés de réorientation à basse température.

En admettant que le centre contienne du soufre et de l'oxygène, il reste parmi les hypothèses simples les ions SO^- , SO_2^- , SO_3^- et SO_4^- . Le premier peut être écarté avec les ions O_2^- et S_2^- dont nous avons parlé ci-dessus. Les trois autres ions, qui ont été observés dans d'autres matrices, montrent des tenseurs g relativement indépendants de l'environnement (35). Si SO_2^- et SO_3^- ont des facteurs g trop près du g électronique, les valeurs mesurées pour SO_4^- sont comparables à celles du centre décrit. La table(VII.2) rassemble quelques unes de ces mesures. La dernière mesure, non publiée, a été effectuée par nous dans des cristaux naturels de barytine après irradiation.

Remarquons que la dimension et la forme d'une lacune de

chlore permet de loger un ion SO_4^- avec une symétrie locale tétraédrique. D'autres modèles, impliquant plusieurs lacunes seraient possibles, mais ne permettraient pas les propriétés de réorientation, ni le tenseur g axial selon [001].

Matrice	g_x	g_y	g_z	Référence
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,0064	2,0082	2,0310	(35)
K_2SO_4	2,0037	2,0082	2,0486	(38)
adsorbé sur V/SiO_2	2,002	2,030	2,030	(39)
$\text{SrCl}_2(80\text{K})$		2,0105		ce travail
$\text{SrCl}_2(4\text{K})$	2,0006	2,0006	2,0305	"
BaSO_4	2,0016	2,0065	2,0340	non publié

Table VII.2 Résumé des tenseurs du ion SO_4^- . La troisième valeur, mesurée pour SO_4^- adsorbé sur de l'oxide de vanadium (spectre de poudre) est suspecte dans la détermination de g_y .

C STRUCTURE ELECTRONIQUE ET TENSEUR

Les derniers calculs théoriques sur les orbitales moléculaires du ion SO_4^{--} , soit "ab initio" par H. Johansen (40), soit par CNDO de G. Höjer et collaborateurs (41), montrent que l'ordre des orbitales, pour la symétrie T_d , est en énergie croissante:

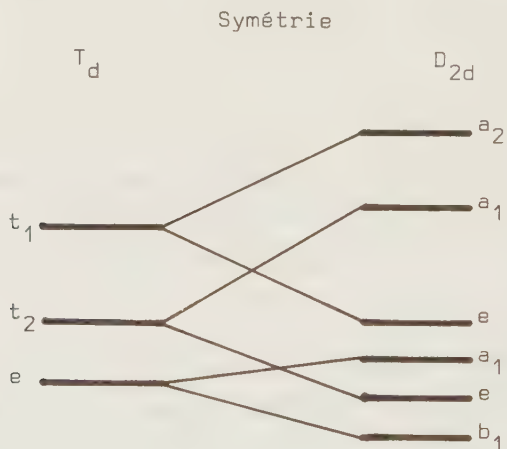
$$\dots 2a_1, 2t_2, 1e, 3t_2, 1t_1$$

Ces orbitales sont toutes pleines. Par extrapolation, on s'attend à ce que l'état fondamental de SO_4^- , avec un électron de moins, soit 2T_1 , c'est à dire un trou dans l'orbitale $1t_1$.

Il s'agit d'un état orbitalement dégénéré triplement, SO_4^- est donc sujet à un effet Jahn-Teller. La symétrie axiale du spectre à basse température correspond à un abaissement de la symétrie T_d de SO_4^{--} à D_{2d} . Cette levée de la dégénérescence est un phénomène qui a son origine dans l'ion même. En effet le système est insensible à la pression uniaxiale et se réoriente même à basse température.

L'état fondamental présumé et la symétrie du spectre axial font que l'on doit envisager la cas du couplage fort entre un état électronique T_1 et un doublet vibrationnel E. Mais dans ce cas (42, 16) on obtient un tenseur g axial avec un $\Delta g_{\parallel} \approx 0$ et un $\Delta g_{\perp} > 0$. Les résultats expérimentaux ne concordent pas avec cette explication.

Il est donc nécessaire de reconsidérer le problème en faisant intervenir d'autres niveaux que le seul $1t_1$. En cas d'une déformation D_{2d} , le niveau $3t_2$ se scinde aussi et un des sous-niveaux résultant peut venir s'intercaler entre ceux provenant de la décomposition de $1t_1$, comme le propose le schéma suivant correspondant à une des déformations tétragonales possibles.



Cet ordre des niveaux en basse symétrie permet d'expliquer le tenseur g . Le couplage entre les niveaux A_2 et A_1 induisant le grand Δg_2 , les deux autres valeurs étant dues au couplage avec le niveau E, plus éloigné. Finalement, il est possible de remettre en question complètement l'ordre des niveaux de SO_4^- à cause d'une forte déformation.

Le spectre R.P.E. du centre présente des propriétés dynamiques marquées. La forme de la raie et la modification du spectre en fonction de la température (fig.VII.1 et 3) sont des indices sûrs de ces propriétés. Néanmoins, dans l'état actuel des travaux, nous n'avons pas élucidé le mécanisme qui est à la base de cette réorientation.

En supposant un centre de symétrie D_{2d} , sur un site T_d , il y a trois orientations équivalentes. Le centre est décrit dans chacune d'elle par l'Hamiltonien de spin habituel, mais effectuée des rotations empêchées aléatoires entre les trois positions. La forme de raie qui résulte de la modulation du moment magnétique par ce mouvement peut être calculée. Une théorie a été formulée par R. Kubo (43) et développée par A.J. Fiat et D. Vega (44), J. H. Freed et G.K. Fraenkel (45). L'adaptation de la théorie de A.J. Fiat à notre cas, ainsi que les calculs sont en cours. Signalons que la fréquence de saut est de l'ordre de 6.10^8 s^{-1} à 4 K.

Une tout autre origine de ce centre a été aussi envisagée. Celle d'un ion possédant un doublet électronique E couplé avec un état vibrationnel E, mais aucun des systèmes envisagés n'a pu être retenu. Le site cationique étant de symétrie cubique, les ions possédant dans ce cas un doublet fondamental sont soit les d^1 , mais les écarts du facteur g sont négatifs, soit les d^6 , mais alors le spin est de 2. Pour éliminer totalement l'hypothèse d'un centre dû au fer, imputé la plus probable qui sous la forme Fe^{++} est un ion d^6 , nous avons introduit cet élément dans $SrCl_2$. Le seul spectre

visible est celui du Fe^{3+} , qui est un ion à l'état S.

D'autre part dans le cas d'un couplage $E * E$, les valeurs du tenseur g observées conduiraient à une anomalie dans les valeurs du facteur de réduction de l'effet Jahn-Teller. En effet les facteurs g correspondant à un spectre axial sont données par :

$$g_1 = g_e + 4 \lambda / \Delta$$

$$g_{\parallel} = g_1 + U g_2$$

$$g_2 = g_1 - g_e$$

$$g_{\perp} = g_1 - U/2 \cdot g_2$$

avec U étant la moyenne d'un cosinus, donc plus petit ou égal à 1. Nos valeurs expérimentales nous conduisent par contre à une valeur de 2,5, difficile à admettre.

CHAPITRE VIII

CENTRES N_2^-

VIII.1 INTRODUCTION

Nous avons produit des centres N_2^- dans des monocristaux de $SrCl_2$, en traitant ceux-ci avec du KSCN. Cette méthode a été utilisée par L.E. Vannotti et J.R. Morton (11) pour faire diffuser du soufre monoatomique dans les halogénures alcalins.

Ce traitement permet d'introduire du soufre dans le cristal si la température de la diffusion est inférieure à $750^\circ C$. A partir de cette température ce n'est plus le soufre, mais l'azote qui diffuse dans le cristal. Vers $780^\circ C$, le cristal est rapidement détruit bien que la température de fusion soit de $870^\circ C$. Les cristaux sont fortement attaqués et présentent une surface noire qui conduit l'électricité. Les échantillons débarrassés de cette couche superficielle non cristalline, sont irradiés à température ambiante, ce qui colore les cristaux en brun clair.

Ce traitement est très destructeur et limite la taille des cristaux mesurables. Aucune mesure optique n'a été possible vu l'opacité des échantillons.

VIII.2 MESURES R. P. E.

A température ambiante les cristaux présentent une transition isotrope avec un facteur g de 2,0025 et une largeur de 10 Gauss. Cette transition montre une structure interne non résolue et non identifiée. Vers 150 K à 100 K, suivant les échantillons mesurés, cette raie unique est remplacée par un spectre avec un tenseur g orthorhombique ($S = \frac{1}{2}$) et une structure hyperfine anisotrope due à deux noyaux identiques $I = 1$.

Ce spectre est décrit par l'Hamiltonien suivant:

$$H = \beta (g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) \\ + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z \\ \text{avec } I = I_1 + I_2, \quad I_1 = I_2 = 1, \quad S = \frac{1}{2}$$

L'orientation du tenseur g est telle que g_z qui représente le clivage Δg maximum est dirigé selon un axe $[001]$ du cristal. Les deux autres valeurs sont orientées selon les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. La figure(VIII.1) qui représente le spectre avec $\vec{B} // [001]$ mesuré à 80 K montre qu'à cette température l'intensité de la transition correspondant à g_z est curieusement faible.

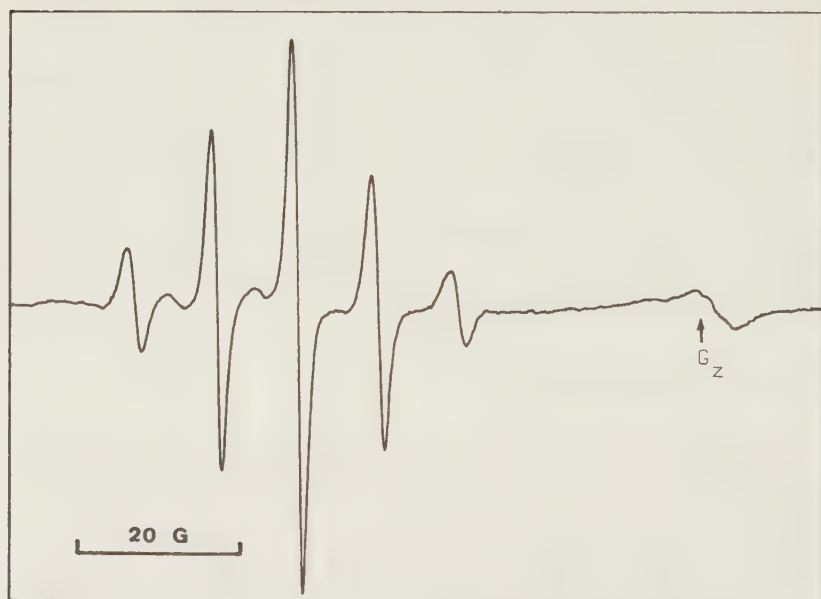


Figure VIII.1 Spectre R.P.E. de N_2^- dans $SrCl_2$. $\vec{B} // [001]$.
T = 80 K.

Le tenseur hyperfin est orienté selon les mêmes axes que le tenseur g , avec une valeur propre maximum qui correspond à la valeur de g proche de l'électron libre (voir la table VIII.1). L'intensité des transitions hyperfines suit bien le rapport attendu pour deux noyaux identiques:

$$1 \quad - \quad 2 \quad - \quad 3 \quad - \quad 2 \quad - \quad 1$$

particulièrement pour les spectres mesurés avec $\vec{B} // [110]$. La largeur des raies est d'environ 2 G. L'azote étant le seul élément qui possède un spin nucléaire de 1 en abondance naturelle de 100%, l'identification de l'origine de cette structure hyperfine est aisée.

Un second changement dans le spectre apparaît vers 10 à 5 K. Les variations portent principalement sur la structure hyperfine selon l'orbitale magnétique qui diminue de 30% et sur la largeur des raies selon g_x et g_y . L'intensité de la transition correspondant à g_z devient comparable aux autres. En abaissant la température de mesure, l'élargissement des transitions se résoud en une structure superhyperfine avec un noyau de spin 3/2.

La figure(VIII.2) montre l'évolution du spectre avec $\vec{B} // [001]$ en fonction de la température. Sur le spectre mesuré à 2 K, on remarquera la structure superhyperfine qui commence à se résoudre et la forme asymétrique de la transition en haut champ.

Les températures de transitions ne sont qu'indicatives, les centres ayant des comportements différents suivant la qualité du cristal. Dans certains cas, la structure due au noyau $I = 3/2$ n'est pas complètement résolue même à 1,7 K, température limite que nous pouvons atteindre expérimentalement.

A côté de ces centres, on observe à 80 K dans les cristaux dopés initialement en sodium et lithium et fraîchement

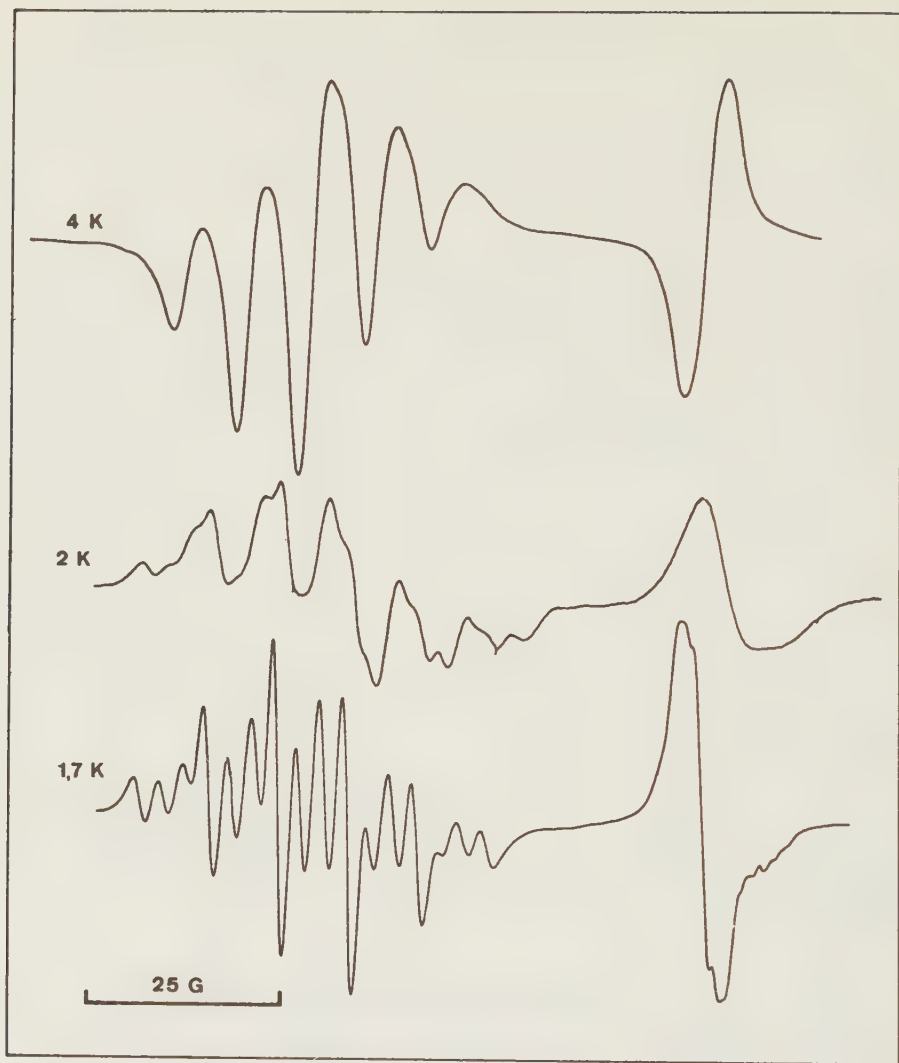


Figure VIII.2 Variation du spectre de N_2^- en fonction de la température en dessous de 4 K. $\vec{B} // [001]$

	$g_x \quad g_y \quad g_z$			$(I_1 = I_2 = 1, \text{ Gauss })$ $A_x \quad A_y \quad A_z$		
	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z
N_2^- 300 K 80 K 2 K	2,0025 (isotrope)			—		
	2,0015	2,0032	1,9724	14	≈ 0	1,5
	2,0000	2,0020	1,9724	11,6	≈ 3	1,5
N_2^- $SrCl_2/Li^+$ Na^+ 80 K	($\pm 0,0003$)			(3,6 2 0) $I = 3/2$		
	2,002	2,009	1,988	10	≈ 0	0
	($\pm 0,001$)			($\pm 0,3 \text{ G}$)		

Table VIII.1 Résultats expérimentaux des centres N_2^- .

irradiés un second spectre, de caractéristiques semblables au premier, à part un Δg_z beaucoup plus faible (Table VIII.1) Ce centre est moins stable que le premier et a toujours été mesuré superposé à celui-ci. Sa présence ne semble pas modifier le spectre décrit à température de l'hélium liquide.

VIII.3 DISCUSSION

Le centre N_2^- a été observé dans différentes matrices, comme défaut après irradiation aux RX dans NaN_3 par E. Geleinter et R.H. Silsbee (46) ou UV dans $Ba(N_3)_2$ par P. Marinkas (47) et aussi dans KCl par D. Schoemaker et coll. (48).

L'état fondamental de N_2^- est un $^2\Pi_g$, comme pour le O_2^- , l'orbitale π_g ne contenant par contre qu'un électron. Le tenseur g peut être calculé par les mêmes expressions que celles décrites au Ch.IV au signe de $\sin 2\alpha$ près. La valeur g_z , selon l'axe de la molécule, est donc plus petite que le g électronique, les deux autres en étant très proches. Mais il est évident que les propriétés dynamiques de ce centre limitent cette description statique.

Il est difficile dans l'état actuel des mesures de faire un modèle précis du centre. A 300 K, le centre semble très libre dans sa rotation, le spectre étant isotrope. A 80 K le mouvement est déjà limité, le spectre étant orthorhombique, mais l'intensité de la transition correspondant à g_z indique que le centre n'est pas statique.

Vers 4 K, l'apparition de la structure superhyperfine encore non résolue est liée à une diminution de la structure H.F. de N_2^- . Le noyau avec $I = 3/2$ est probablement un chlore mais le potassium contenu dans le KSCN ne peut être exclu comme constituant du centre.

CONCLUSION

Ce travail, entrepris pour identifier des systèmes Jahn-Teller dans les monocristaux de chlorure de strontium, s'est très vite élargi à une étude générale des centres dus aux impuretés anioniques du cristal. Le peu d'informations publiées ne permettait pas en effet d'expliquer les résultats expérimentaux.

Notre étude a permis d'identifier et d'éclaircir l'état électronique fondamental d'une série de systèmes:

- Les centres impliquant l'oxygène O^- , O_2^- et O_3^- . De plus, la présence de ces centres, à part le premier, est liée d'une manière essentielle à celle d'impuretés cationiques.
- Des centres impliquant le soufre.
- Des ions moléculaires N_2^- .

Parmi ces centres, quelques uns présentent des propriétés physiques intéressantes. Les ions O_2^- , O_3^- , S_3^- et N_2^- présentent des effets dynamiques importants. Le centre que nous avons identifié d'une manière non définitive comme SO_4^- , implique probablement un effet Jahn-Teller,

Le présent travail représente une base indispensable pour une étude plus approfondie de ces centres.

ANNEXE FOUR A TIRAGE

A.1 INTRODUCTION

Pour augmenter les possibilités de croissance de cristaux dans notre laboratoire, nous avons construit un four à tirage d'après les méthodes de Czochralsky et Kyropoulos. Pour ce faire nous avons modifié un four servant aux traitements thermiques des cristaux.

En premier nous décrirons la méthode de tirage, ensuite la réalisation de l'appareillage et enfin les résultats obtenus.

A.2 DESCRIPTION DE LA METHODE

La méthode de cristallisation par tirage a été utilisée la première fois par Czochralsky en 1917.

Le cristal se forme à partir d'un germe placé à la surface de la matière en fusion contenue dans un creuset. Le cristal est tiré lentement hors de la fonte. N'étant pas en contact direct avec le creuset, il subit moins de contraintes que dans la méthode de Stockbarger.

Les conditions à réunir pour tirer un cristal sont les suivantes:

- A/ Un creuset contenant la fonte et ne réagissant pas chimiquement avec elle. Cette condition n'est pas évidente vu les températures élevées.
- B/ Un dispositif de chauffage permettant de maintenir une température de la fonte en fusion la plus régulière possible, ainsi qu'un gradient de température convenable au dessus du bain contrôlant la croissance du cristal.
- C/ Un dispositif de tirage et de rotation du cristal. La

rotation permet d'homogénéiser les conditions de formation. Elle crée en plus des courants de convection dans le creuset qui assurent un brassage de la fonte et chassent vers la périphérie les impuretés qui se forment à la surface. La vitesse de tirage est réglable de l'ordre du centimètre par heure. La rotation est d'environ 1 tour par seconde.

D/ Une enceinte de vide avec groupe de pompage permettant de choisir les conditions de pression et d'atmosphère. Une fenêtre permet de régler et de contrôler visuellement les différentes étapes du processus.

Une variante de cette méthode a été proposée par Kyropoulos. Au lieu de tirer le cristal, la température du bain est lentement abaissée, le cristal étant refroidi. Les lignes isothermiques se déplacent, permettant la croissance du cristal. La méthode de Czochralsky permet de faire des échantillons plutôt longs, alors que celle de Kyropoulos s'applique à des échantillons larges. Dans notre cas, le creuset étant petit, la cristallisation s'effectue en mélangeant les deux méthodes.

A.3 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE A L'ENCEINTE

L'enceinte du four, déjà existante, est composée d'un cylindre vertical à doubles parois refroidies à l'eau, de 30 centimètres de diamètre et 50 de hauteur. La flasque supérieure est munie d'une fenêtre à doubles parois, et supporte le dispositif de tirage et de rotation du porte-cristal. La flasque inférieure regroupe toutes les traversées de courant et le support du creuset. Les supports de creuset et de cristal, les amenées de courant et les flasques sont refroidies par un circuit d'eau en circuit fermé.

B LE CHAUFFAGE

Le chauffage se fait par résistance. Un cylindre de graphite taillé en zig-zag de 20 cm de haut et d'un diamètre de 52 mm chauffe le creuset par rayonnement. Celui-ci est isolé thermiquement de son support par une tige d'alumine. La position du creuset peut être ajustée dans le corps de chauffe.

Le changement de creuset et son remplissage sont facilités en montant le support. Des réflecteurs de molybdène limitent le rayonnement vers l'extérieur.

La température est mesurée par un thermocouple Pt-Pt (Rh 13%) placé sous le creuset, dans le corps de chauffe. On dispose encore de deux amenées de courant pour un second chauffage pour modifier le gradient de température.

C SYSTEME DE TIRAGE

La barre de tirage refroidie se termine par une broche. Cela permet de choisir la matière du support de cristal (alumine, métal ou graphite) suivant la conduction thermique désirée. Elle est entraînée sur elle-même par un moteur qui permet une rotation de 30 à 200 tours/minute. Un autre moteur assure le tirage par une vis sans fin à une vitesse de l'ordre du centimètre par heure.

D ELECTRONIQUE

La tension du thermocouple est comparée à une tension de référence, amplifiée, qui commande un système de régulation proportionnel à thyristors. La tension est fournie à ceux-ci au travers d'un auto-transformateur qui ajuste la tension. Les thyristors alimentent un transformateur qui abaisse la tension pour l'adapter à la faible impédance du

corps de chauffe. Une partie de la puissance peut être dérivée vers le deuxième chauffage par un second couple de thyristors. Des alimentations en courant continu règlent les vitesses de tirage et de rotation.

A.4 UTILISATION

Il faut reconnaître que l'utilisation d'un tel four n'est pas très aisée. Pratiquement, tout d'abord, l'accès au creuset, la vision du cristal en formation et le nettoyage du four sont difficiles. Mais c'est surtout le nombre élevé des paramètres pour un type donné de cristal qui sont difficiles à trouver. L'idéal serait de régler le système de telle manière que les isothermes, à l'intérieur du cristal se refroidissant et l'interface solide-liquide, soient planes. Le gradient de température devrait être le plus faible possible.

Pour arriver à ces conditions, il faut jouer sur la puissance relative et la position des éléments de chauffage, la position du creuset et des réflecteurs, et surtout sur la conduction de la chaleur par l'atmosphère du four et par la barre de tirage au travers du support de cristal. La vitesse de tirage est finalement déterminée par la quantité de chaleur qui peut être évacuée par le cristal pour sa solidification.

A.5 EXEMPLES DE CRISTAUX

CHLORURES ALCALINS

La croissance de ces cristaux ne présente pas de difficultés. Nous avons utilisé un creuset de graphite et un support de germe en alumine. Des cristaux de KCl dopés en Eu^{++} montrent une distribution uniforme du dopant. La photographie

2 (page 84) montre une "boule" obtenue en plongeant directement le support dans la fonte.

IODURES

Des cristaux de NaI et KI ont été tirés sous atmosphère d'argon séché. Le creuset est en quartz, le graphite étant poreux pour ces iodures. En raison de la basse température de fusion, on utilise une barre de cuivre comme support de cristal pour augmenter la conduction.

HALOGENURES MIXTES ALCALINO-TERREUX

Ces cristaux se caractérisent par une structure en couches. Ils possèdent des vitesses de croissance très différentes selon les axes. Avec la méthode de Bridgman, la croissance a lieu radialement dans le creuset, ce qui donne une structure en éventail qui limite la taille des monocristaux. Par tirage, on dispose un second chauffage qui limite la croissance radiale du cristal. Le résultat n'est pas monocristallin, mais contient des feuillets plus gros que par Bridgman-Stockbarger.

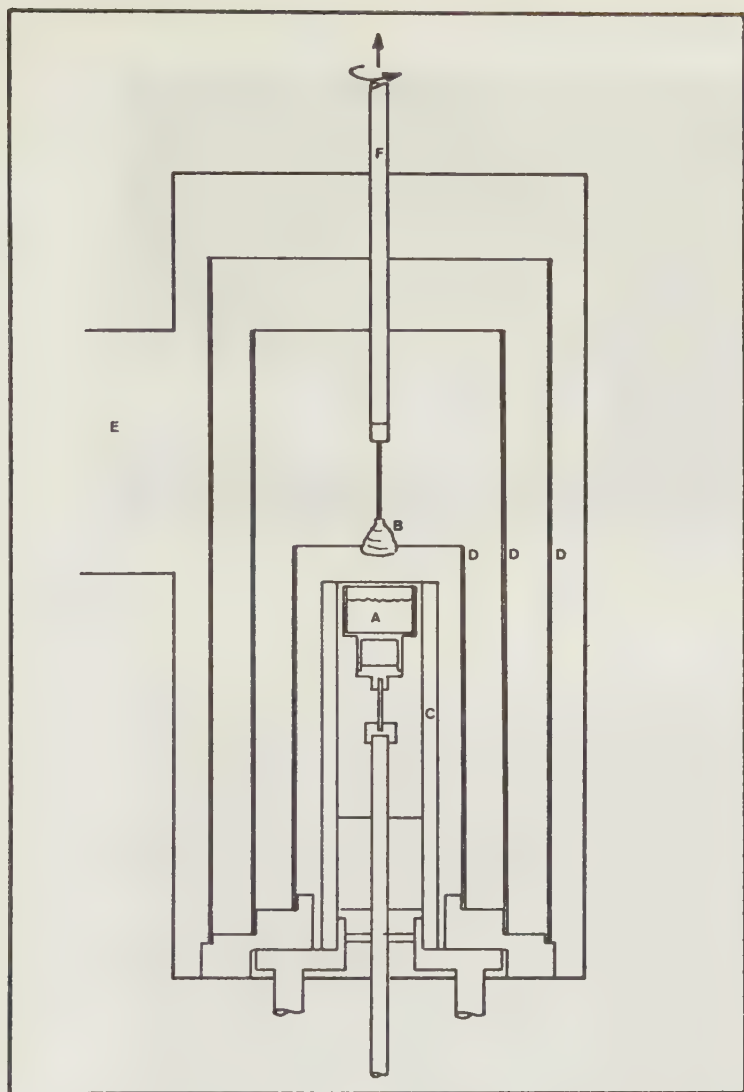
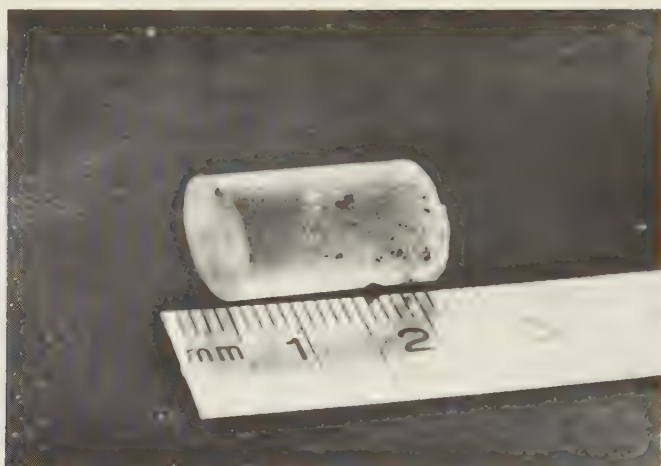


Figure A.2 Four à tirage en coupe.

A/ Creuset B/ Cristal C/ Corps de chauffe

E/ Vers le système de pompage F/ Système de tirage.

PHOTOGRAPHIES



Photographie 1 Monocrystal de SrCl_2 , clivé aux extrémités.



Photographie 2 Boule de KCl, dopé à l'euprium, obtenue par tirage.

B I B L I O G R A P H I E

1. L.H. BRIXNER, Mat. Res. Bull. 11, p.1453 (1976).
2. U. CROATTO et M. BRUNO, Gazz. Chim. Ital. 76, p.246 (1946).
3. M. SHAND, R.C. HANSON, C.D. DERRINGTON et M. O'KEEFFE, Sol. Stat. Com. 18, p.769 (1976).
4. A.S. DWORKIN et M.A. BREDIG, J. of Chem. Phys. 67, p.697 (1963).
5. G.M. HOOD et J.A. MORRISON, J. of Appl. Phys. 38 (12), p.4796 (1967).
6. H. BILL, H. SUTER et R. LACROIX, Phy. Let. 22 (3), p.241 (1966).
7. I. BALTOG, S. LEFRANT, B. HOULIER, M. YUSTE, J.-P. CHAPELLE et L. TAUREL, Phys. Stat. Sol.(b) 48, p.345 (1971).
8. H.W. DEN HARTOG, P. MOLLEMA et A. SCHAAFSMA, Phys. Stat. Sol.(b) 55, p.721 (1973).
9. D. JUMEAU et S. LEFRANT, C. R. Acad. Sc. Paris t.275, p.161 (1972).
10. R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, Acta Cryst. B25, p.925 (1969).
11. L.E. VANNOTTI et J.R. MORTON, Phys. Rev. 174 (2), p.448 (1968).
12. J.R. BRAILSFORD, J.R. MORTON et L.E. VANNOTTI, J. of Chem. Phys. 49 (5), p.2237 (1968).
13. S.V. NISTOR et Gh. STOICESCU, Phys. Rev. B 4 (4), p.1393 (1971).
14. J.R. BRAILSFORD et J.R. MORTON, J. of Chem. Phys. 51 (11), p.4794 (1969).
15. H. BILL, Sol. Stat. Com. 17, p.1209 (1975).
16. H. BILL et R.H. SILSBEE, Phys Rev. B 10 (7), p.2697 (1974).

17. H. BILL et R. LACROIX, J. de Phys. C 4, 28 (8-9), p.138 (1967).
18. H.N. NG et L.G. HARRISON, J. of Phys. Chem. Far. Trans. II 70, p.45 (1974).
19. W. KÄNZIG et M.H. COHEN, Phys Rev. Let. 3 (11), p.509 (1959).
20. H.R. ZELLER et W. KÄNZIG, Helv. Phys. Acta 40, p.845 (1967).
21. H. BILL, C. R. SPHN Genève 5 (2-3), p.165 (1970).
22. D.M. LINDSAY, D.R. HERSCHBACH et A.L. KWIRAM, Chem. Phys. Let. 25 (2), p.175 (1974).
23. M.L. MEISTRICH, J. Phys. Chem. Sol. 29, p.1111 (1968).
24. R. BAUMANN, H.U. BEYELER et W. KÄNZIG, Helv. Phys. Acta 44, p.252 (1971).
25. H.P. BALTES, J.-F. MOSER et F.K. KNEUBÜHL, J. Phys. Chem. Sol. 28, p.2635 (1967).
26. S. SCHLICK, J. of Chem. Phys, 56 (1), p.654 (1972).
27. N.B. WONG et J.H. LUNSFORD, J. of Chem. Phys. 56 (6), p.2664 (1972).
28. D. SURYANARAYANA et J. SOBHANADRI, J. Phys. C : Sol. State Phys. 7, p.3770 (1974).
29. E.C. DA SILVA, G.M. GUALBERTO, H. VARGAS et C. RETTORI, Chem. Phys. Let. 37 (1), p.138 (1976).
30. H. BILL, Sol. State Com. 15, p.911 (1974).
31. J. SCHNEIDER, B. DISCHLER et A. RAUBER, Phys. Stat. Sol. 13, p.141 (1966).
32. J.R. MORTON, XVme Congrès AMPERE, Grenoble (1968).
33. A. WIECKOWSKI, Phys. Stat. Sol. 42, p.125 (1970).
34. F. HERMANN et S. SKILLMAN, Atomic structure calculations. Prentice-Hall. Inc. (1963).
35. P.W. ATKINS et M.C.R. SYMONS, The structure of inorganic radicals, Elsevier (1967).
36. A. GOLTZENE, B. MEYER, C. SCHWAB et K. CHO, Phys. Stat.

- Sol. (b) 69, p.237 (1975).
37. L.E. VANNOTTI et J.R. MORTON, Phys. Rev. 161 (2), p.282 (1967).
 38. V.Ŧ. GROMOV et J.R. MORTON, Can J. of Phys. 44, p.527 (1966).
 39. K.V.S. RAO et J.H. LUNSFORD, J. of Phys. Chem. 78 (6), p.649 (1974).
 40. H. JOHANSEN, Theo. Chim. Acta 32, p.273 (1974).
 41. G. HÖJER, S. MEZA-HÖJER et G. HERNANDEZ DE PEDRERO, Chem. Phys. Let. 37 (2), p.301 (1976).
 42. F.S. HAM, Jahn-Teller effects in E.P.R. spectra. Electron Paramagnetic Resonance. Plenum Publ. Corp.(1969).
 43. R. KUBO, J. of Phys. Soc. Jap. 26 (Suppl.) Proc. of the Inter. Conf. on Stat. Mec. 1968 (1969).
 44. A.J. VEGA et D. FIAT, J. of Magn. Res. 13, p.260 (1974).
 45. J.H. FREED et G.K. FRAENKEL, J. Chem Phys. 39, p.326 (1963).
 46. E. GELERINTER et R.H. SILSBEE, J. Chem Phys. 45 (5), p.1703 (1966).
 47. P. MARINKAS et R.H. BARTRAM, J. Chem. Phys. 48 (2), p.927 (1968).
 48. D. SCHOEMAKER et E. BOESMAN, Phys. Stat. Sol. 3, p.1695 (1963).
-

